ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ СВЕРХТВЕРДЫХ И НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ», (ФГБНУ ТИСНУМ)

На правах рукописи

Овсянников Данила Алексеевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ НАНОФРАГМЕНТИРОВАННЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Специальность 01.04.10 —«Физика полупроводников»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Попов Михаил Юрьевич

Троицк — 2016

Оглавление

Стр.

Введение 4

Глава 1. Транспортные свойства наноструктурированных термоэлектриков (литературный обзор). 12

1.1 Электронные свойства фуллерена 16

1.2 Наноструктурированные термоэлектрические материалы 18

1.3 Особенности электронных транспортных свойств, обусловленные дефектами в полупроводниках 20

1.4 Фононная теплопроводность кристаллической решетки. Теплопроводность наноструктурированных материалов. 21

1.5 Физико-структурные свойства сплавов на основе Si и Ge 24

1.6 Постановка задачи. 26

Глава 2. Методика проведения эксперимента 27

2.1 Приготовление экспериментальных образцов. 27

2.2 Методика исследования структурных и транспортных свойств. . . 42

Глава 3. Результаты экспериментальных исследований 52

3.1 Структурные исследования полученных материалов 52

3.1.1 Рентгенофазовые исследования 52

3.1.2 Результаты электронно-микроскопических исследований . 63

3.1.3 Исследование полученных материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света 74

3.1.4 Исследования ультразвуковыми методами внутренней микроструктуры и упругих характеристик композитного материала на основе Si и Ge. 80

3.2 Исследования транспортных свойств полученных композитных материалов 82
3.2.1 Теплопроводность наноструктурированных образцов 82
3.2.2 Температурные зависимости проводимости, коэффициента Зеебека и ZT 87

Глава 4. Обсуждение результатов работы 106
4.1 Изменения фононных транспортных свойств 107
4.2 Изменения электронных транспортных свойств 108
4.3 Влияние дефектов и наноструктурирования на транспортные свойства термоэлектрика 112

Заключение 116

Выводы 118

Список литературы 119

Благодарности 131

Введение

Исследование нанофрагментированных и нанокомпозитных материалов, а также способов их получения, является актуальной задачей в области физики конденсированного состояния и материаловедения, поскольку наноструктурирование позволяет существенно изменять функциональные (такие как теплопроводность, проводимость и др.) и механические (например, увеличение твердости, прочности, трещиностойкости и др.) свойства материалов.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к разработке более эффективных высокотемпературных термоэлектрических материалов для создания термоэлектрических преобразователей энергии. Низкая эффективность и высокая стоимость существующих термоэлектрических модулей существенно ограничивают их области применения. Одним из наиболее приоритетных современных направлений исследований, нацеленных на увеличение термоэлектрической эффективности, является наноструктурирование, позволяющее оптимизировать разные транспортные свойства таких материалов. Существенным преимуществом наноструктурированных термоэлектриков является возможность независимого изменения различных транспортных свойств (теплопроводность, электропроводность и коэффициент Зеебека), которые в традиционных материалах являются взаимозависимыми. Однако существенной проблемой создания таких материалов является рекристаллизация зерен наноструктурированного материала при высоких температурах (как в процессе эксплуатации, так и при синтезе), которая приводит к потери его функциональных свойств, обусловленных наноструктурой.

Примером исследований в области нанокомпозитов могут служить слоистые наноматериалы, на которых были получены повышенные значения коэффициента термоэлектрической эффективности. Однако в настоящее время техниче-

ски невозможно произвести подобные устройства с размерами, позволяющими их использование в качестве термоэлектрических модулей.

Блокировать процесс рекристаллизации в наноструктурированном материале можно за счет модификации поверхности зерен. Примером такой модификации может служить химическая пассивация (окисление или нитрадация) – покрытие диэлектрическим слоем. Пассивация увеличивает температурную стабильность материала и сохраняет его механические свойства. Однако при этом сильно ухудшается электронный транспорт через границы зерен и, как результат, сильно снижается проводимость материала, что является отрицательным эффектом. Другим, более удачным примером модификации служит покрытие зерна наноразмерными слоями проводящих или полупроводниковых материалов.

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам материалы на основе кремния и германия представляют большой интерес для научных исследований и практических применений. Эти материалы являются базовыми в полупроводниковой микроэлектронике, что делает актуальным разработку композиционных полупроводниковых материалов на основе кремния и германия с заданными свойствами. В настоящий момент высокотемпературные полупроводниковые термоэлектрические материалы (до 1000 °C) востребованы в широких областях промышленности. Одним из наиболее исследуемых в качестве высокотемпературных термоэлектрических типов материалов являются сплавы *Si-Ge*, которые характеризуются широкой запрещенной зоной и возможностью плавного ее изменения. Славы *Si-Ge* обладают сравнительно высокой механической прочностью и радиационной стойкостью, устойчивы к высоким температурам и окислению. Высокотемпературные термоэлектрические генераторы на основе легированных *Si-Ge* сплавов, вследствие работы при экстремальных температурах, способны обеспечить преобразование энергии с КПД до 8-10 %. Благодаря высокой устойчивости к окислению термоэлектрические сплавы *Si-*

Ge могут стабильно работать до 1100 °C как в вакууме или инертных газах, так и на воздухе.

Также на основе Si-Ge сплавов изготавливаются высокочувствительные детекторы нейтронного и рентгеновского излучения, элементы для солнечных батарей, фотоприемники, термоэлектрические преобразователи энергии, термоэлектрические генераторы. Такие приборы характеризуются быстродействием, высокой чувствительностью, эффективностью.

Благодаря этим особенностям, одним из перспективных направлений применения нанофрагментированных полупроводниковых материалов является создание высокоэффективных термоэлектриков и изучение их свойств.

Широкое применение существующих термоэлектрических устройств ограничено их низкой эффективностью. Так, типичное КПД термоэлектрика составляет 5-6 %. У наноструктурированных же термоэлектриков КПД достигает 8-10 %.

Однако отличительной особенностью термоэлектрического эффекта является то, что он является обратимым, отсюда столь широкая область применения этих материалов. Термоэлектрические элементы можно использовать в качестве охлаждающих элементов, а также для изготовления преобразователей избытков тепловыделения двигателей или реакторов, что повышает эффективность использования многих устройств. Термоэлектрические устройства также являются более безопасными и экологическими преобразователями энергии.

Технология преобразования энергии, основанная на термоэлектрическом эффекте, уже давно признана как перспективная в связи со способностью напрямую конвертировать тепло в электричество.

Целью представленной работы является исследование транспортных свойств высокотемпературных нанокомпозитных термоэлектриков, модифицированных по границам зерен включениями второй фазы и разработка методики получение объемных образцов таких материалов. При выполнении данной работы решались следующие задачи:

- проведение экспериментальных исследований по получению кластерных композиций нанопорошков термоэлектриков, модифицированных по границам зерен включениями второй фазы.
- разработка методики спекания объемных нанофрагментированных материалов.
- проведение экспериментальных исследований транспортных свойств нанофрагментированных материалов: теплопроводность, электропроводность, коэффициент Зеебека.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Установлены закономерности изменения транспортных свойств (электропроводность, коэффициент Зеебека, теплопроводность) при модификации границ зерен наноструктурированного композита на основе Ge и Si-Ge сплава включениями второй фазы.
- Обнаружен эффект изменения концентрации носителей заряда при наноструктурировании в композитах на основе Ge и Si-Ge сплаве.
- Впервые экспериментально показано увеличение коэффициента Зеебека на 30%, как при наноструктурировании термоэлектрического композита на основе Si-Ge сплава, так и при модификации границ зерен включениями второй фазы.

– Экспериментально показано увеличение термоэлектрической эфективности ZT при наноструктурировании и модификации границ зерен в термоэлектрических нанокомпозитах.

Научная и практическая значимость:

Исследования, представленные в работе, могут быть использованы для развития высокотемпературных термоэлектрических преобразований энергии и развития энергосбережения за счет утилизации избытка тепловыделения. В ходе работы выявлены результаты, которые показывают возможность увеличения эффективности таких материалов. На сегодняшний день у существующих термоэлектрических материалов на основе *Si-Ge* ZT довольно низок (значения ZT<0,6: КПД около 4-5 %), однако у образцов наноструктурированных ТЕ получены результаты, увеличивающие эффективность на 20-30 % в широком диапазоне температуры (выше 800 K). Получен композитный материал наноструктурированного термоэлектрического сплава на основе *Si-Ge*, с увеличенной термоэлектрической эффективностью (значение ZT до 1,1), за счет уменьшения теплопроводности, увеличения коэффициента Зеебека и увеличения проводимости.

Основные положения, выносимые на защиту:

– Установлено, что наноструктурирование модулирует проводимость и концентрацию носителей заряда в композитах на основе *Si* и *Ge* за счет образования дефектов на границах зерен. В частности, наноструктурирование нанокомпозита на основе Ge увеличивает концентрацию носителей p-типа с 10^{13-14} см$^{-3}$ до 10^{17-18} см$^{-3}$.

– Модификация термоэлектрического наноструктурированного композита на основе *Si* и *Ge* при помощи включений второй фазы (SiC, C_{60}, B_4C) модулирует концентрацию носителей и проводимость.

– При модификации нановключениями второй фазы (SiC, C_{60}, B_4C) коэффициент Зеебека в Si-Ge меняется незначительно, но проводимость материала увеличивается до 3-х раз (в зависимости от материала добавки). При этом показана возможность независимого изменения проводимости от коэффициента Зеебека.

Апробация работы:

Результаты работы докладывались на российских и международных конференциях:

– 54-я научная конференция МФТИ, 25-26 ноября 2011 г. Москва.

– Конференция «E-mrs Spring Meeting 2012 symposium D (Unconventional Thermoelectrics: from new materials to energy conversion devices)», 14-18 мая 2012 г. Страсбург.

– Восьмая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 25-28 сентября 2012 г. Троицк.

– 55-я научная конференция МФТИ, 19-25 ноября 2012 г. Москва.

– Конференция «E-mrs Spring Meeting 2013 symposium C (Unconventional Thermoelectrics: from new materials to energy conversion devices)», 27-31 мая 2013 г. Страсбург.

– Школа-семинар «Участие молодых ученых в фундаментальных поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов», 2-3 октября, 2013 г. Москва.

– Конференция «Nano2014 section 07, (nanomaterials for energy)», 13-18 июль 2014г. Москва

Публикации: Основные результаты исследований опубликованы в следующих работах:

1. M. Popov, S. Perfilov, D. Ovsyannikov, B. Kulnitskiy, I. Perezhogin, E. Tyukalova, V. Prokhorov, I. Maslenikov, E. Skryleva, Yu. Parkhomenko, V. Blank. Unique mechanical properties of fullerite derivatives synthesized with a catalytic polymerization reaction. MRS Communications, 2015.

2. Д.А. Овсянников, М.Ю. Попов, С.Г. Буга, А.Н. Кириченко, С.А. Тарелкин, В.В. Аксененков, Е.В. Татьянин, В.Д. Бланк. Транспортные свойства нанокомпозитных термоэлектрических материалов на основе Si и Ge. Физика твердого тела, 2015, том 57, вып. 3, стр. 590-597.

   D.A. Ovsyannikov, M.Yu. Popov, S.G. Buga, A.N. Kirichenko, S.A. Tarelkin, V.V. Aksenenkov, E.V. Tat'yanin, V.D. Blank. Physics of the Solid State, 2015, Vol. 57, No. 3, pp. 605–612 Transport Properties of Nanocomposite Thermoelectric Materials Based on Si and Ge.

3. Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Буга С.Г., Кириченко А.Н., Тарелкин С.А., Аксененков В.В. Влияние нанофрагментирования и модификации фуллереном германия на транспортные свойства нанокомпозита Ge-C_{60}. Химия и химическая технология, том 56 вып. 7, 63-67 (2013)

4. Д. А. Овсянников, М.Ю. Попов, С. Г. Буга, В. В. Аксененков, А. Н. Кириченко, Р. Л. Ломакин, С. А. Тарелкин, Е. В. Татьянин, В. Д. Бланк, Электрические свойства наноструктурированного германия и нанокомпозитов Ge-C_{60}. Труды МФТИ. — 2012. — Том 4, № 3, стр. 36-43.

Основываясь на результатах разработки методики получения нанокопозитных образцов, было получено положительное решение на патент по следующей заявке

– патент *№2556673, 17.06.2015*. Способ получения композитного материала на основе углерода и композитный материал. Бланк В.Д., Мордкович В.З., Овсянников Д.А., Перфилов С.А., Поздняков А.А., Попов М.Ю., Прохоров В.М.

Личный вклад:

В диссертации представлены результаты, полученные лично соискателем или при его непосредственном участии. В работах по теме диссертации, выполненных с соавторами, автору диссертации принадлежит постановка целей и задач, разработка методик изготовления образцов и проведения испытаний, подготовка экспериментальных образцов, проведения экспериментов, анализ, обработка и обобщение полученных результатов экспериментов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 131 страницу с 42 рисунками. Список литературы содержит 109 наименований.

Глава 1. Транспортные свойства наноструктурированных термоэлектриков (литературный обзор).

Повышенный интерес к наноструктурированным материалам связан прежде всего с возможностью существенно улучшать механические [1–5], а также их функциональные свойства [6–15]. Механизмы, определяющие транспортные и механические свойства наноматериалов, отличаются от механизмов в объемных (моно и микрокристаллических материалах). Именно по этой причине исследования в области наноструктурирования являются актуальной задачей. При помощи наноструктурирования возможна выборочная модификация характеристик материала. Как показано в работе [6], с помощью одно-, двух-, и ноль- мерных структур можно значительно улучшить электронные транспортные свойства. Наноструктурирование можно использовать также и для воздействия на теплопроводность материала. Примером могут служить работы [7;16], где показано, что с помощью наноструктурирования можно значительно уменьшить решеточную теплопроводность. Ниже этот механизм будет рассмотрен более подробно.

Благодаря отмеченным особенностям одним из перспективных направлений применения нанофрагментированных полупроводниковых материалов является создание высокоэффективных термоэлектриков и изучение их свойств. Термоэлектрический эффект уже давно признан как перспективная технология преобразования энергии, в связи со способностью напрямую конвертировать тепло в электричество. Другой отличительной особенностью термоэлектрического эффекта является его обратимость, отсюда столь широкая область применения этих материалов. Термоэлектрики можно использовать как охлаждающие элементы, а также как преобразователи избытков тепловыделения двигателей или реакторов, что повышает эффективность использования мно-

гих устройств. Так как термоэлектрический эффект обратим, термоэлектрики можно использовать в кондиционерах, холодильниках. Термоэлектрические устройства также являются наиболее безопасными и экологическими преобразователями энергии. Однако широкое применение существующих термоэлектрических устройств ограничено их низкой эффективностью.

Эффективность термоэлектрического устройства зависит, в частности, от свойств термоэлектрического материала, характеризуемых безразмерным коэффициентом термоэлектрической эффективности ZT (термоэлектрическая добротность), который определяется соотношением (1):

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k_{el} + k_l} \tag{1}$$

Здесь: S – коэффициент Зеебека, σ – электропроводность материала, k_{el} – электронная, а k_l – решеточная теплопроводность.

Для улучшения функциональных свойств материалов важной задачей является улучшение транспортных свойств (снижение теплопроводности, повышение электропроводности и коэффициента Зеебека).

Значительным фактором высокотемпературных термоэлектрических материалов является то, что с ростом температуры абсолютное значение коэффициента сначала достигает максимума, потом резко снижается, что приводит к уменьшению термоэлектрической эффективности ZT. Однако при помощи наноструктурирования и расщепления уровней из-за эффекта квантовой локализации этот эффект можно нивелировать.

КПД термоэлектрического элемента определяется соотношением (2) [25].

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_c/T_h} \tag{2}$$

Здесь: T_h – температура горячего конца, T_c – температура холодного.

Однако, т.к. ZT является функцией от температуры, то значение КПД будет приблизительным. Корректным использование этой формулы будет при $T_h \sim T_c$. Точное измерение КПД возможно только при прямом измерении.

В настоящее время используются несколько основных методов увеличения термоэлектрической эффективности: синтез новых материалов, отвечающих требованиям высокой проводимости и коэффициента Зеебека, но низкой теплопроводностью [17]; создание слоистых структур из различных материалов [18], оптимизированных под температурный градиент; создание сверхрешеток; наноструктурирование [6;7;16;19–21]. Однако, большинство из этих способов довольно сложны и поэтому не применимы в массовом производстве. Наиболее перспективным направлением является улучшение свойств уже известных и широко используемых термоэлектрических материалов, таких, как Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 и $Si\text{-}Ge$, либо синтез новых термоэлектрических материалов.

Создание наноструктурированных термоэлектриков, в первую очередь, направлено на увеличение термоэлектрической эффективности путем уменьшения теплопроводности. Увеличение эффективности при помощи уменьшения решеточной теплопроводности за счет уменьшения размера зерна термоэлектрика оказалось достаточно успешным решением. Одним из первых исследований по изучению термоэлектрических явлений в наноструктурированных материалах была работа [22]. Она вызвала широкий интерес научного сообщества, так как эти исследования обещали значительное увеличение эффективности термоэлектрического преобразования энергии [19; 23]. За счет рассеяния фононов на границах наноструктур в термоэлектрических наноструктурированных системах были достигнуты значения ZT до 1,6 и выше [7–9; 24–26].

При помощи наноструктурирования также возможно изменение функциональных свойств термоэлектрического композита за счет квантовых эффектов, возникающих при уменьшении размерности системы. Эффект квантовой локализации в значительной мере влияет на электронные транспортные свойства в наноструктурированных материалах. Примерами таких работ могут служить [8–11; 27], которые будут рассмотрены ниже.

Классическим методом увеличения проводимости полупроводниковых материалов является легирование. Однако при увеличении числа примесных носителей заряда происходит не только увеличение проводимости, но также и уменьшение коэффициента Зеебека [28]. Поэтому для достижения максимальной эффективности необходимо подобрать оптимальную концентрацию примесей. Альтернативным методом допирования, который будет рассмотрен ниже, является допирование „дефектами“, как „радиационными“ (создание вакансий в кристаллической решетке полупроводника при облучении [29–34]), так и „механическими“ (создание вакансий на границах зерен кристалла при механическом воздействии [35–37]).

Одна из основных проблем создания нанофрагментированных материалов – их ускоренная рекристаллизация при спекании и дальнейшей эксплуатации при высоких температурах. При этом значительная часть улучшенных функциональных характеристик, обеспечиваемых наноструктурированием, утрачивается. То есть возникает необходимость использования специальных методов для предотвращения рекристаллизации и потери наноструктуры при высокотемпературной обработке. Как пример одной из таких методик могут служить работы [4; 5; 12; 13; 38], где было предложено использовать в качестве вещества, препятствующего рекристаллизации нанофрагментированных металлов (Cu, Al) и полупроводниковых термоэлектрических сплавов Bi-Sb-Te, фуллерен C_{60}. Здесь было обнаружено, что добавление фуллерена способствует уменьшению среднего размера кристаллита в композиционном материале. При добавлении

C_{60} в диапазоне концентраций от 0 до 0,5 об.%, средний размер нанокристаллитов Bi-Sb-Te понижается примерно в 2 раза и, при дальнейшем увеличении концентрации фуллерена практически не изменяется с ростом концентрации C_{60} [13]. Существуют так же и другие способы пассивации поверхности зерна термоэлектрического материала с целью подавления рекристаллизации примеры [39; 40].

Кроме способности подавлять рекристаллизацию зерен полупроводникового материала, модификация поверхности фуллереном обладает еще рядом интересных свойств.

Изменения транспортных свойств термоэлектрических материалов при добавлении фуллерена были представлены в работах [12–15; 38], в том числе, в работах автора. В этих работах фуллерен в нанокомпозите был распределен по поверхности зерен, что позволяет снизить решеточную теплопроводность нанокомпозита за счет увеличения рассеяния на границах фуллерен-материал.

1.1 Электронные свойства фуллерена

Фуллерен - молекулярное соединение, состоящее из 60-ти атомов углерода, образованных ковалентными связями, имеет форму усеченного икосаэдра [41]. Известно, что молекулы фуллерена C_{60} обладают высокой электроотрицательностью (5,1 эВ) [42]. Они способны захватывать электроны и легко интеркалируются, образуют фуллериды [43; 44]. Взаимодействие C_{60} с электронами изучалось во многих работах. Молекулы C_{60}, а также их производные, способны образовывать долгоживущие отрицательные молекулярные ионы [45; 46]. Также хорошо изучено взаимодействие фуллерена с внешним электроном в случае взаимодействия с атомами щелочных металлов [45; 47]. В результате интеркаляции атомов металла происходит передача электронов молекулам C_{60}, которые

делокализуются на оболочке C_{60}, образуя молекулярные анионы C_{60}^{-k}. В работах [12; 13] исследовалось влияние фуллерена C_{60} на легированные полупроводники Bi-Sb-Te. Было показано, что удельное электрическое сопротивление образцов и концентрация носителей заряда зависят нелинейно от концентрации C_{60}, проявляя резонансный характер зависимости [12]. Молекулы C_{60} в нанокомпозите Bi-Sb-Te-C_{60} дают сильный легирующий эффект, но в случае нанокомпозита этот эффект имел механизм, отличный от случая традиционного объемного легирования полупроводников [48]. При традиционном легировании легирующие атомы создают локальную донорную или акцепторную примесь. В случае нанокомпозита Bi-Sb-Te-C_{60} молекулы C_{60} экстрагируют электроны из нанокристаллов Bi-Sb-Te, которые они покрывают. Соответственно, концентрация дырок в образцах p- типа растет, а концентрация электронов в образцах n- типа уменьшается. Легирующий эффект являлся нелинейным: наблюдались осцилляции концентрации носителей заряда и сопротивления, которые не зависели от размеров нанокристаллитов [12].

Наблюдаемый эффект захвата электронов молекулами C_{60} отличается от известных механизмов, описанных для интеркалированных металлами кристаллов фуллерена. В литературе рассматриваются случаи захвата электронов, когда захваченные электроны располагаются на нижней незанятой орбитали. При этом активные в комбинационном рассеянии света (КРС) линии (1424, 1468 и 1574 $см^{-1}$) становятся активными и в инфракрасном (ИК) поглощении, и их положение смещается в низкочастотную область на 6 $см^{-1}$ на каждый захваченный молекулой C_{60} электрон [45; 47]. Такое смещение объясняется перераспределением электронов от атомов металла на нижнюю незанятую орбиталь C_{60}. В случае же нанокомпозита Bi-Sb-Te-C_{60} захват электронов фуллереном не сопровождается смещением линий в спектрах КРС. При сравнении изменения концентрации носителей заряда с концентрацией C_{60}, было обнаружено, что на одну молекулу C_{60} приходится до 6 электронов, что было бы, безусловно,

заметно в случае известного механизма захвата по смещению линий спектров КРС [12].

Таким образом, фуллерен представляет интерес для изучения транспортных свойств полупроводниковых материалов, где фуллерен используется в качестве модифицирующей добавки.

1.2 Наноструктурированные термоэлектрические материалы

В одних из первых работ по исследованию наноструктурированных термоэлектрических материалов [19; 22; 23] теоретически было показано, что при использовании двух -, одно - или нульмерных структур можно получить значительное увеличение электронных свойств, причем термоэлектрические свойства таким материалов оказались гораздо эффективнее, чем в других объемных материалах. В теоретических работах [7; 16] было предсказано значительное снижение теплопроводности в наноструктурах. На основе данных исследований были получены наноструктурированные термоэлектрические образцы, при изготовлении которых была использована идея выборочной модификации свойств. Некоторые из них показали увеличение термоэлектрической эффективности от нескольких процентов до 2-х раз (в зависимости от способа модификации) [8; 26; 49; 50]. Во всех этих экспериментах было показано уменьшение теплопроводности материала.

В наноструктурах проявляются квантовые эффекты, которые изменяют функциональные свойства материалов. Изменение транспортных свойств характеризуется изменением зонной структуры уровней. К числу наноструктурированных систем относятся системы с регулярными структурами: сверхрешетки, квантовые колодцы, квантовые точки и подобные. К нерегулярным структурам относятся всевозможные композитные материалы. Плюсами первых яв-

ляется сравнительно простое теоретическое моделирование процессов. Однако попытки смоделировать фононный транспорт в сверхрешетках указали, что для уменьшенной теплопроводности кристаллической решетки, не требуется идеальная структура или точная геометрия [16]. Это открытие привело к идее создания нанокомпозита, не имеющего специальной геометрии или структуры, что значительно упрощает процесс изготовления материала в больших количествах [51; 52].

Известным примером модификации электронных свойств является эффект квантовой локализации: за счет уменьшения размеров структуры происходит расщепление подуровней системы и изменения электронной плотности состояний, что приводит к изменению концентрации носителей, подвижности и проводимости [22; 53; 54]. Увеличение термоэлектрической эффективности, помимо уменьшения теплопроводности кристаллической решетки, значительным образом связаны именно с этими явлениями. В общем случае, для системы с вырожденной статистикой электронов, коэффициент Зеебека выражается формулой Мотта (3) [55; 56].

$$S = \frac{\pi^2}{3}\frac{k_b}{q}k_bT\{\frac{d\ln\sigma(E)}{dE}\}|_{E=E_f} = \frac{\pi^2}{3}\frac{k_b}{q}k_bT\{\frac{1}{n}\frac{d\ln n(E)}{dE} + \frac{1}{\mu}\frac{d\ln\mu(E)}{dE}\}|_{E=E_f} \quad (3)$$

Здесь $n(E) = g(E)f(E)$, $f(E)$ – функция ферми, $g(E)$ – плотность состояний электронов $\mu(E)$ – подвижность носителей заряда.

Уравнение описывает два механизма изменения коэффициента Зеебека: первый – изменение энергетической зависимости подвижности $\mu(E)$, второй – изменения распределения $n(E)$.

Таким образом, наноструктурирование термоэлектрических материалов является перспективным направлением для улучшения эффективности термоэлектрического преобразования энергии.

1.3 Особенности электронных транспортных свойств, обусловленные дефектами в полупроводниках

Известным механизмом изменения электронных транспортных свойств полупроводниковых материалов при помощи изменения энергетического спектра материала является легирование „радиационными дефектами“ [29–34]. Изменение плотности состояний электронов обусловлено изменением локального „примесного“ уровня ферми относительно инвариантного характеристического уровня ферми E_{Flim} в данном полупроводнике в зависимости от концентрации „радиационных дефектов“.

В работах [35–37] изучалось влияние механических дефектов на концентрацию носителей заряда в различных полупроводниках. В модели, предложенной в этих работах, механизм изменения концентрации носителей обусловлен смещением уровня ферми E_f в сторону E_{Fs} –энергии ферми стабилизации (уровень локальной зарядовой нейтральности). В работе [31] проводилось сравнение расчетных теоретических моделей закрепления уровня ферми в полупроводниках и было сделано заключение, что для полупроводника существует единый универсальный уровень, характерный для кристаллов с родственным типом связи, не зависящий от природы дефектов, характеризующий электронные свойства данного полупроводника. Эти выводы позволяют обобщить модели, описанные как для радиационных дефектов, так и механических [14; 15; 31], в том числе, в работах автора. Однако в работах [35–37] предполагается, что свойства полупроводника характеризуются уровнем локальной зарядовой нейтральности,

единой для всех полупроводников, и расположением энергетического спектра полупроводника относительно нее.

Недостатком использования радиационных дефектов является то, что они отжигаются при температурной обработке и не могут быть использованы в целях модификации функциональных свойств наноматериалов, работающих при высоких температурах. Использование механических дефектов возможно, но только если в этом материале будет реализован механизм пассивации для предотвращения перекристаллизации или отжига структуры созданной дефектами.

Таким образом, изучение влияния дефектов на транспортные свойства является актуальной задачей при исследовании наноструктурированных полупроводниковых материалов.

1.4 Фононная теплопроводность кристаллической решетки. Теплопроводность наноструктурированных материалов.

В настоящее время сложилось довольно ясная трактовка процессов фононного транспорта, которые приводят к уменьшению теплопроводности материала [24; 57].

Основным механизмом уменьшения теплопроводности в наноструктурированных материалах является уменьшение средней длины пробега фононов и рассеяние их на границах. Поэтому долгое время считалось, что материалы с низкой теплопроводностью нельзя существенно улучшить за счет того, что длина свободного пробега в них уже мала. Однако это не совсем так, потому как на самом деле в подобных материалах длинна свободного пробега оказывается довольно большой и низкая теплопроводность в этих материалах обусловливается

несколько иными механизмами.

$$k(T) = \frac{1}{3}\int C_\lambda(\lambda,T)\nu(\lambda)L(\lambda,T)d\lambda \tag{4}$$

Теплопроводность изотропного материала описывается уравнением (4). Здесь T – температура, λ – длинна фононной волны, C_λ – теплоемкость, ν – групповая скорость, L_λ – длинна свободного пробега для данной фононной моды. Из этого уравнения следует, что есть способы уменьшения теплопроводности: уменьшение теплоемкости и групповой скорости ν, за счет эффекта фононной квантовой локализации, и уменьшение L – средней длинны свободного пробега [24].

Теплопроводность объемного материала зависит от фононного спектра решетки. Наибольший вклад в теплоемкость вносят фононы с характерной для данного материала длинной волны. Возьмем распределение фононного спектра по решетке в зависимости от длинны волны. Пусть λ_α – будет длинна волны, для которой доля тепловых фононов будет равна α. Тогда спектр фононов будет соответствовать уравнению (5).

$$\int_{\lambda_{min}}^{\lambda(T)_\alpha} C_\lambda(\lambda,T)d\lambda = \alpha\int_{\lambda} C_\lambda(\lambda,T)\nu(\lambda)d\lambda \tag{5}$$

L_α – длина свободного пробега для фононов с длиной волны λ_α соответственно.

За счет наноструктурирования мы можем уменьшить среднюю длину свободного пробега для всех фононных мод путем рассеяния их на границах и точках рассеяния (при легировании). Таким образом, при помощи нанострук-

турирования можно уменьшить теплопроводность, уменьшая характерный размер наноструктуры, сравнимой с длинной свободного пробега фононов λ_α [24].

Здесь представлен механизм реализации, так называемого, эффекта блокирования фононов. Уменьшая размер наноструктуры в наноструктурированном материале, мы блокируем фононы с длиной свободного пробега более размера наноструктуры, тем самым уменьшая теплопроводность материала.

Другой важный способ уменьшения теплопроводности – покрытие (пассивация) границ наноструктур другим материалом. Таким образом обеспечивается дополнительное рассеяние на границах двух сред.

Для фононных мод с длинной свободного пробега менее размера наноструктуры уменьшение теплопроводности за счет рассеяния на границах наноструктур и точечных дефектах можно описать следующим образом формула (6).

$$k(T) = \sum_{\lambda} k_0(\lambda,T)(R_{гр.}(\lambda) + R_{\partial.}(\lambda)) \tag{6}$$

Здесь $k_0(\lambda,T) = C_\lambda(\lambda,T)\nu(\lambda)L(\lambda,T)$ – теплопроводность материала для данной фононной моды. $R_{гр.}$ и $R_{\partial.}$ – коэффициенты пропускания на границах и точечных дефектах соответственно. Примером такой реализации уменьшения теплопроводности могут являться работы [12–15], включая работы автора, где при одном и том же среднем размере кристаллита при добавлении фуллерена теплопроводность уменьшалась из-за дополнительного рассеяния фононов на границах, модифицированных фуллереном.

Однако бесконечно нельзя уменьшать теплопроводность термоэлектрических материалов из-за уменьшения средней длинны пробега фононов при наноструктурировании, т.к. при уменьшении размера кристаллита уменьшается также и электрическая проводимость за счет уменьшения подвижности носите-

лей заряда. Т.е. существует предел, при котором электрическая проводимость снижается быстрее, чем теплопроводность [10; 11].

Таким образом, уменьшение теплопроводности термоэлектрических материалов за счет наноструктурирования является эффективным методом, позволяющим увеличить термоэлектрическую эффективность материала.

1.5 Физико-структурные свойства сплавов на основе Si и Ge

Кремний-германиевые сплавы являются наиболее используемыми материалами в качестве высокотемпературных термоэлектриков. Эти сплавы обладают высокой температуростойкостью (до 1100 °C), высокой радиационной стойкостью, а также относительно высокой механической прочностью.

Германий и кремний – элементы IV-группы с решеткой типа алмаза [58] с параметрами решетки a=5, 648 Åи 5,416 Å, соответственно [59]. Диаграмма состояния системы *Si-Ge* была представлена в работе [59]. *Si-Ge* образуют непрерывный ряд твердых растворов. Твердый раствор *Si-Ge* образует ковалентные соединения.

Большая разность температуры между их ликвидусом и солидусом мешает получению гомогенного состава сплава *Si-Ge*. Параметры решетки сплава линейно уменьшаются с 5,648 Å (для чистого германия) до 5,416 Å (для чистого кремния) [58]. Плотность сплавов : $Si_{1-x}Ge_x$ также уменьшается как: (7) .

$$(2{,}329 + 3{,}493x - {,}.499x^2)\text{г/см}^{-3} \text{ от } 5{,}328\text{г/см}^{-3} \text{ до } 2{,}323\text{г/см}^{-3} \qquad (7)$$

Кремний и германий являются полупроводниковыми материалами с широкими запрещенными зонами (Si – 1,1 эВ, Ge – 0,64 эВ). Ширина запрещённой зоны сплавов $Si_{1-x}Ge_x$ меняется нелинейно по закону (8) [60].

$$(1{,}12 - 0{,}41x + 0{,}008x^2) \text{ эВ}, \; x < 0{,}85 \text{ и } 1{,}86 - 1{,}2x \text{ эВ } x > 0{,}85 \qquad (8)$$

Кремний и германий являются изовалентными и не создают примесных уровней в запрещенной зоне [61]. Для увеличение электропроводности используется легирование P и As для n- типа и B, Ga для p- типа. Максимальная растворимость легирующих элементов фосфора, мышьяка, бора и галлия в кремнии составляют $8 * 10^{20}$ см$^{-3}$, $1 * 10^{20}$ см$^{-3}$, $4{,}7 * 10^{20}$ см$^{-3}$, и $4 * 10^{17}$ см$^{-3}$ соответственно, а в германии – $3 * 10^{19}$ см$^{-3}$, $1 * 10^{18}$ см$^{-3}$ и $5 * 10^{19}$ см$^{-3}$ соответственно [62]. В сплавах Si-Ge резко снижается теплопроводность по сравнению с теплопроводностью чистых кремния и германия, что позволяет использовать эти сплавы в качестве термоэлектриков. Теплопроводность сплава $Si_{1-x}Ge_x$ =(4,6+8,4x) Вт/м*К при 0,2<x<0,85. При x=0 теплопроводность кремния 130 Вт/м*К, при x=1 теплопроводность Ge 58 Вт/м*К [63].

В данной работе исследовались транспортные свойства наноструктурированной и модифицированной углеродными нанокластерами полупроводниковой системы Si-Ge. Сплав на основе Si-Ge является наиболее широко используемым высокотемпературным термоэлектриком. Si-Ge является достаточно сложной системой, в которой трудно разделить вклады в изменение транспортных свойств термоэлектрика, обусловленные различными факторами, такими, как наноструктурирование (квантовый размерный эффект, влияние границ), легирование, модификация включениями второй фазы. Аналогичной по структуре и физическим свойствам, но более простой системой является Ge. Германий не является высокоэффективным термоэлектриком из-за низкой проводимости и высокой теплопроводности, но он, в отличие от кремния, не образует

карбидов в присутствие углерода, что позволяет разделить и исследовать влияние отмеченных выше факторов [14; 15; 64].

1.6 Постановка задачи.

Для улучшения эффективности термоэлектрического преобразования наиболее значимым методом является наноструктурирование. Материалы на основе кремния и германия представляют большой интерес для научных исследований и практических применений благодаря своим физико-химическим свойствам. И, таким образом, основной задачей данной работы является изучение возможности создания новых керамических полупроводниковых материалов на основе высокотемпературных термоэлектрических сплавов Si и Ge с высокой эффективностью термоэлектрического преобразования энергии. Изучение модификация наноструктурированного материала нанодобавками других фаз (например C_{60}) и др. производные углеродных материалов). Исследование транспортных характеристик наноструктурированных материалов в зависимости от типа и концентрации модифицирующих добавок.

Глава 2. Методика проведения эксперимента

Решение поставленной задачи сводится к получению экспериментальных образцов, исследование структурных свойств, измерение транспортных характеристик и анализа полученных данных. Для этого в данной работе использовались следующие методы решения:

2.1 Приготовление экспериментальных образцов.

Материалы используемые в данной работе:

- Кремний Si монокристаллический нелегированный высокоомный p- тип проводимость 30 $Ом^{-1}см^{-1}$
- Германий Ge монокристаллический, нелегированный высокоомный n- тип (проводимость 0,1 $Ом^{-1}$ $см^{-1}$).
- Германий Ge монокристаллический, легированный галлием p- тип (проводимость 0,3 $Ом^{-1}см^{-1}$).
- Фуллерен C_{60}, чистота используемого в работе фуллерена 99,98 %.
- Бор аморфный (чистота 96 %).
- Карбид бора B_4C марки 1В.
- Аргон Ar и азот N_2, газ, чистота 99,999 %.

Для получения образцов наноструктурированного материала на основе Si-Ge в данной работе использовалась следующая последовательность операций: 1) получение порошковых нанокластерных композиций, 2) компактирование при высоком давлении, 3) высокотемпературное спекание.

Большое количество работ по спеканию показало, что метод получения объемных наноструктурированных материалов путем консолидации нанопорошка в процессе спекания является эффективным методом получения наноструктурированной керамики [65–69]. Данный метод обладает относительной простотой, невысокой затратой энергетических и временных ресурсов. Однако существенным недостатком данного метода является перекристаллизация нанозерен материала в процессе высокотемпературной обработки, которая приводит к ухудшению функциональных и конструкционных особенностей, обусловленных наноструктурированием. Для решения данной проблемы используются метод внедрения модифицирующих добавок, покрывающих зерна кристаллитов, препятствующих перекристаллизации при спекании материала, однако вносящих изменения в механические и транспортные характеристики получаемых образцов материала.

Ниже подробно рассмотрены стадии получения образцов наноструктурированного материала из нанопорошка.

Получение порошковых кластерных композиций методом механоактивации

Механоактивация - эффективный способ получения нанопорошков. Основой механоактивации является механическая обработка твердых веществ или их смесей в мельницах. Частицы обрабатываемого материала в процессе соударения с шарами в планетарной мельнице испытывают сильную механическую нагрузку. В результате воздействия частицы размалываемого материала испытывают сильную пластическую деформацию. Релаксация возникающих напряжений может происходить либо через выделение тепла, либо образование новой поверхности, либо возникновение новых дефектов решетки, либо твердофазные химические реакции. По мере увеличения энергии механического взаимодействия и времени воздействия предпочтительным каналом релаксации становит-

ся не выделение тепла, а разрушение, пластическая деформация и образование либо разрыв химических связей [70].

Для получения порошковых композиций путем измельчения твердых тел используются различные аппараты (мельницы), различающие видом механического воздействия: раздавливание, удар, раскалывание, истирание и т.д. Эффективная механическая активация твердого тела (образование новых связей) требует больших плотностей энергии и механохимические эффекты реализуются в основном в мельницах с высокой мощностью на единицу рабочего объема [70]. Одними из наиболее перспективных аппаратов являются планетарные мельницы, работающие по принципу гравитационного измельчения, который реализуется за счет взаимодействия двух центробежных полей. Одно из них возникает из-за вращения водила, другое – из-за вращения барабана вокруг собственной оси (рисунок 3). Следует отметить, что при механоактивационной обработке при соударениях шаров возникают значительные сдвиговые деформации и могут развиваться высокие температуры [71].

Как было подробно описано в работе автора в рамках выполнения работ по разработке принципов консолидации порошковых наноматериалов, модифицированных углеродными нанокластерами [72], одним из препятствий получения и использования порошковых наноструктурированных материалов является процесс рекристаллизации наноматериала при спекании и эксплуатации при высоких температурах. Рекристаллизация приводит к ухудшению функциональных и конструкционных особенностей таких материалов, обусловленных наноструктурированием. Для предотвращения этого эффекта одним из методов является расположение монослоев фуллерена C_{60} по границам зерен или включениями других фаз [4; 5; 12; 13; 38]. Кроме того, наночастицы включения других фаз углеродных материалов SiC способствуют спеканию, а также привносят изменения функциональных свойств.

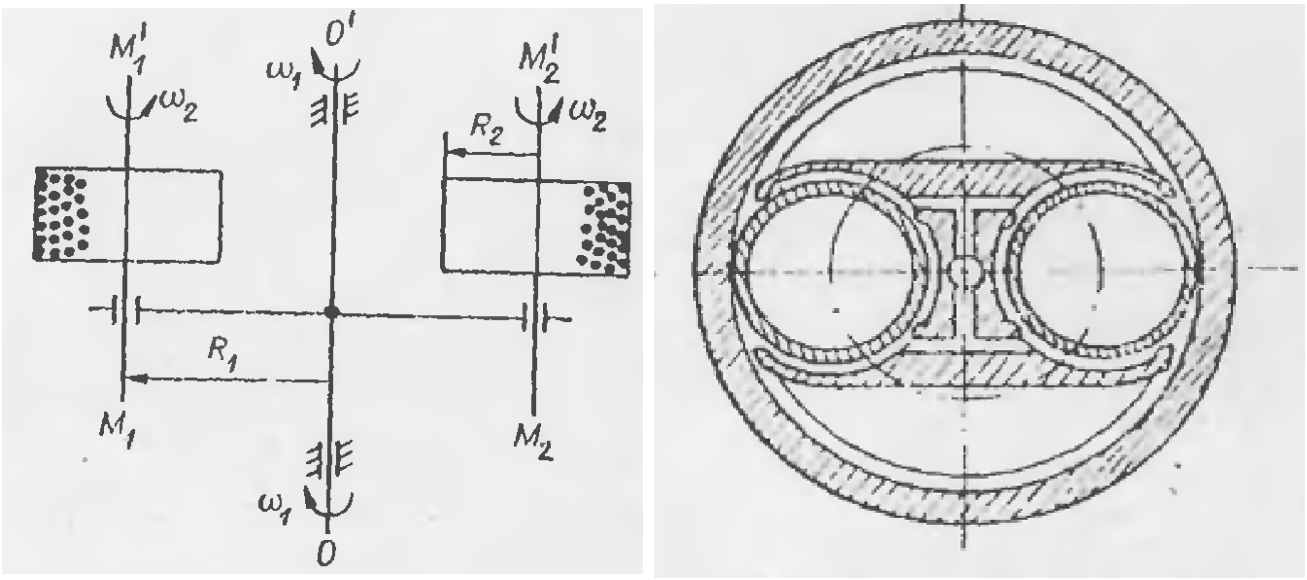


Рисунок 1 — а) Схема планетарной центробежной мельницы, б) Планетарная мельница с гидростатическими обоймами (вид сверху); (воспроизведено из [70])



Рисунок 2 — Планетарная мельница Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7

Для получения наноструктурированного консолидированного порошкового материала были проведены работы по получению однородного нанопорошка, состоящего из наночастиц основной фазы, покрытых углеродным материалом (фуллерен C_{60}). Порошковый наноматериал был получен механоактивационном методом в процессе механического помола в планетарной мельнице. В процессе размола фуллерен покрывает частицы материала и препятствует агломерации частиц, в результате уменьшая конечный размер нанозерен полученного порошка и препятствует рекристаллизации в процессе спекания. Фуллерен в этом отношении является уникальным материалом т.к. он является молекулярным кристаллом. Как было показано в работах [4; 5; 12–15], молекулы фуллерена связаны слабым Ван-дер-ваальсовым взаимодействием и в процессе механоактивации легко разделяются на отдельные молекулы и абсорбируются на границах зерен. Графит же или другие материалы, связанных ковалентным взаимодействием, в процессе механоактивации размельчаются в основном за счет механизма образования дислокаций, и с уменьшением размера частицы возрастает энергия образования дислокации. [2]. Расчет концентрации исходных компонентов проводился исходя из значения среднего размера наночастиц, который составлял 20-30 нанометров. Концентрация фуллерена должна соответствовать равномерному покрытию частиц в виде монослоя. Для исследования корректности эффектов были приготовлены смеси с разными концентрациями углеродного материала в них от 0-до 10 % вес.

Спекание образцов

Спекание (консолидация) - получение прочного малопористого компактного тела из порошка путем приложения высоких температур и/или давления. В нашем случае механизм спекания не зависит от типа процесса консолидации (высокотемпературное спекание, изостатическое прессование или горячее прессование). Условно данный процесс можно разделить на 3 периода: начальная стадия - припекание частиц (размеры частиц остаются неизменными); проме-

жуточная стадия - происходит рост зерен, образующиеся границы не связаны с первоначальными границами частиц, образуются замкнутые поры; заключительная стадия - изменение объема сформированных к этому моменту закрытых пор, уменьшение пористости [73].

На всех стадиях спекания протекают сложные процессы, включающие массоперенос, ответственный за уплотнение спекаемого тела, реакции на межфазных границах, связанные с изменением стехиометрии, образованием новых фаз, окислением-восстановлением, разложением, испарением веществ и т.п.

Для достижения поставленной задачи (получение наноструктурированного керамического материала) нас в первую очередь интересуют первоначальный процесс (прилипание частиц и образование контакта). Для сохранения наноструктурирования применяются следующие методы: уменьшение времени или энергетики воздействия (давления и/или температуры), и пассивация границ другой фазой (например, как в нашем случае: фуллерен или другие углеродные производные). Уменьшение времени или интенсивности воздействия обладает серьезным недостатком для получения прочного однородного материала, т.к. таким образом полученный материал обладает высокой пористостью и, как следствие низкой прочностью и низкой степенью однородности. Покрытие фуллереном или другими частицами границ зерен исходного порошка позволяет подавить рост зерен в процессе формирования общих границ между зернами нанопорошка, и на последующем этапе уменьшения объема пор молекулы фуллерена, частицы примесей второй фазы остаются в закрытых порах материала.

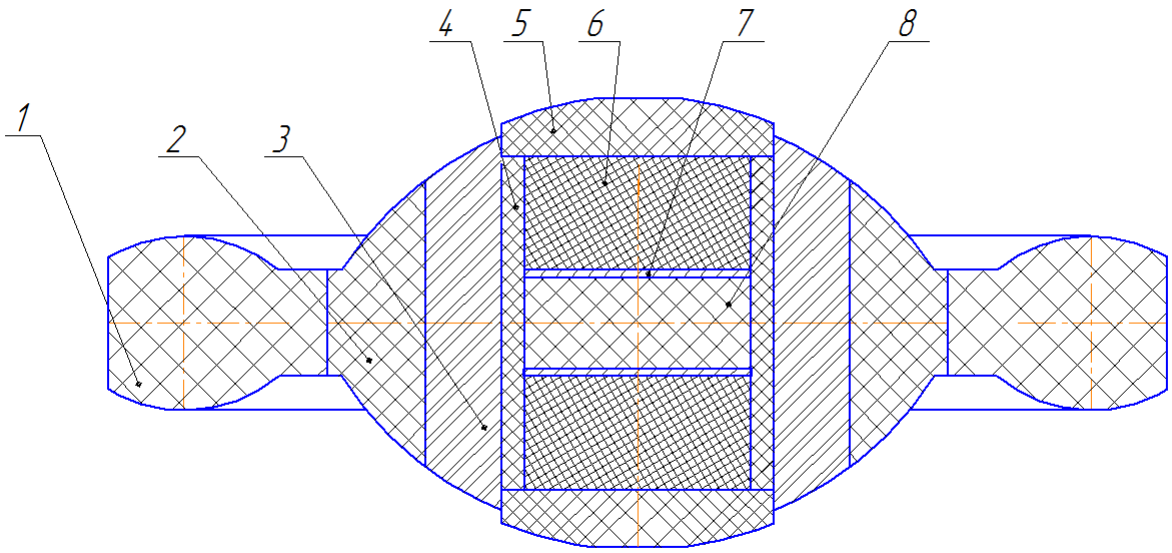


Рисунок 3 — Общая схема сборки ячейки камеры высокого давления и высокой температуры тип а тороид: 1) -внешний контейнер, 2) -внутренний контейнер, 3) -теплоизолирующая втулка, 4) -нагреватель (графит), 5) -крышка контейнера (графит), 6) -теплоизолятор, 7) - защитная фольга, 8) - образец. Диаметр рабочей камеры 40 мм. Размеры образца: диаметр – 22 мм, высота – 3 мм.

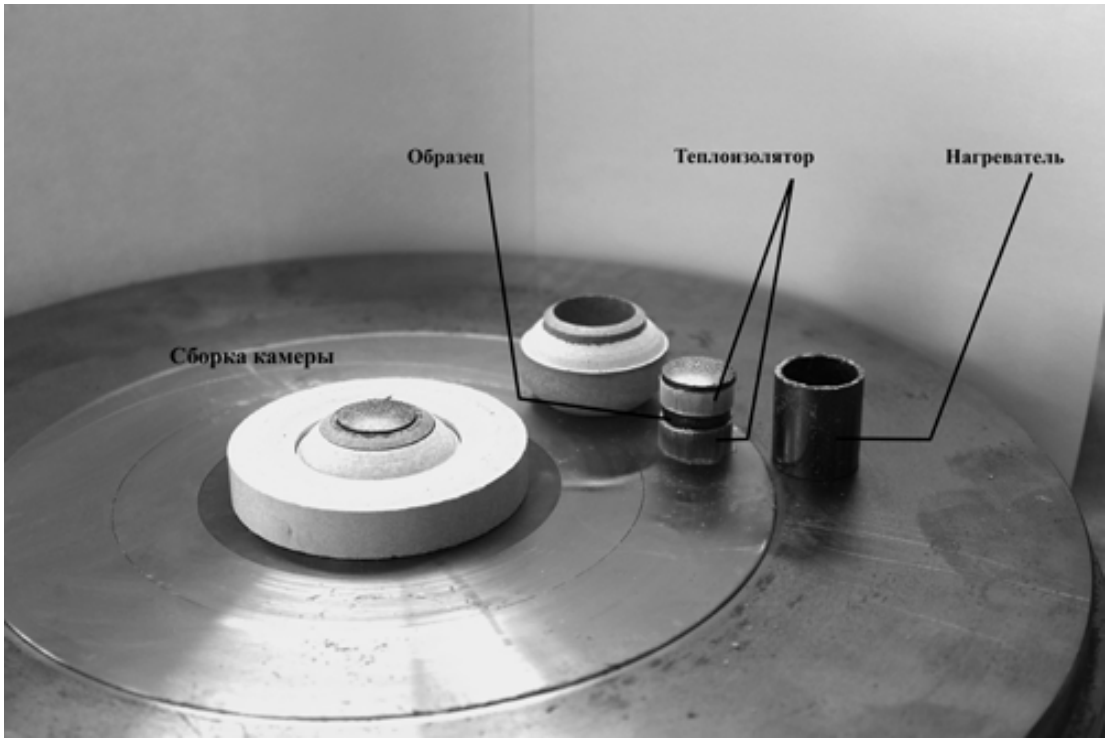
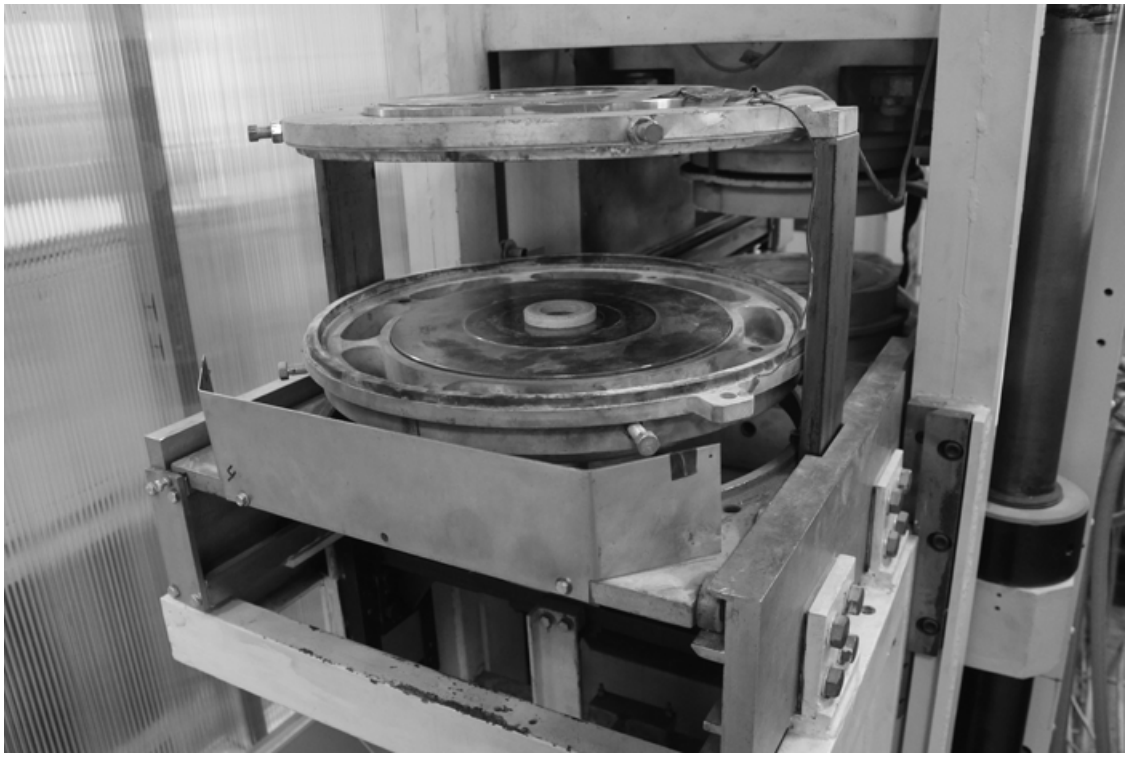


Рисунок 4 — Подготовка ячейки к сборке в матрице пресса.

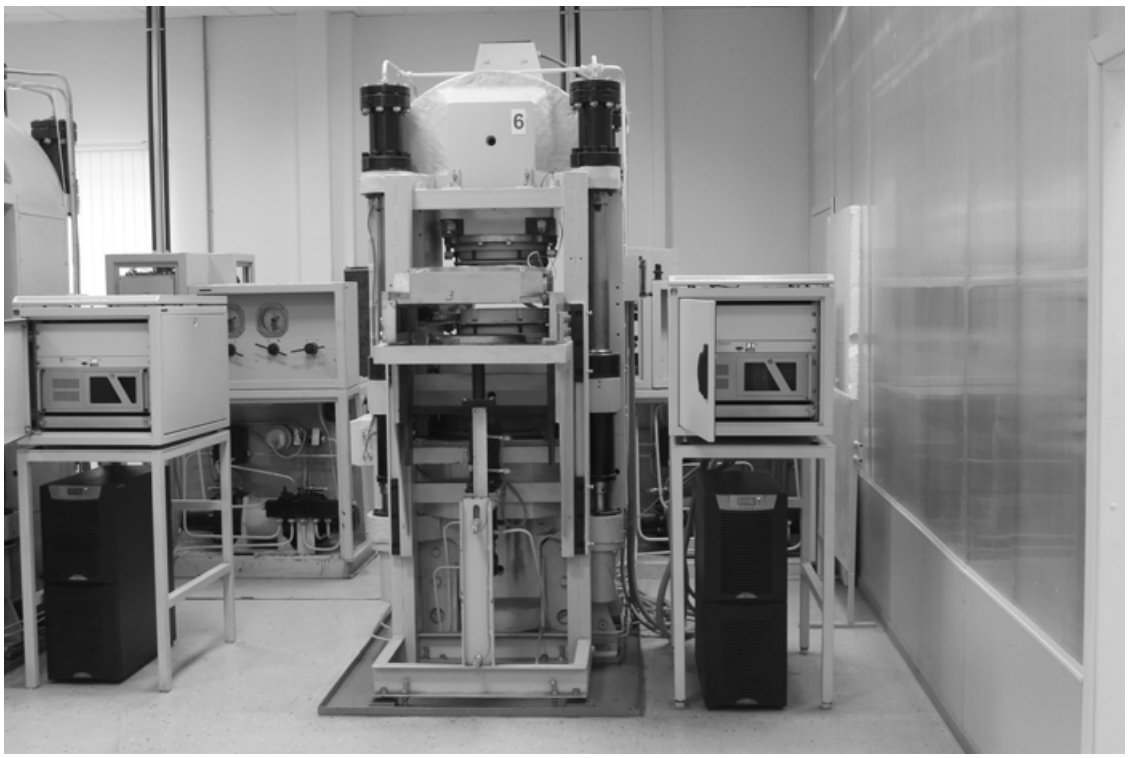
Компактирование образцов в общем случае проводилось следующим методом: порошок предварительно прессовался в таблетку; таблетка загружалась в ячейку высокого давления с графитовым нагревательным элементом. С торцевых сторон таблетка была закрыта теплоизолятором из оксида алюминия. Для предотвращения припекания образца к теплоизолятору между ними была проложена металлическая фольга. Нагревание проводилось прямым пропусканием тока через графитовый нагреватель. Схема сборки матрицы представлена на рисунке (рисунок 4); после чего производилось прессование в ростовая установка УСМ-05 на базе гидравлического пресса с усилием 2500 т ДО044 (рисунок 5).

Для достижения оптимальных параметров спекания был проведен ряд экспериментов по спеканию с различными давлениями и температурой. В ходе этих экспериментов было обнаружено, что при высоких температурах после снятии давления в полученных образцах образовывались радиальные трещины из-за отсутствия релаксации тепловых напряжений в образце в такой сборке. На основании чего были сделаны выводы о необходимости 2-х стадийного спекания образцов керамики: 1) обработка материала при высоких давлениях 4-5 ГПа. И последующее спекание при высокой температуре (900-1400 K в зависимости от материала) при атмосферном давлении. Данная последовательность обеспечила высокую воспроизводимость результатов. Полученные образцы не имели трещин и обладают низкой пористостью (около 97 % от теоретической расчетной).

Полученные таким образом образцы имели форму дисков диаметром 22 мм и толщиной 2,5-2,8 мм. После чего образцы подвергались механической обработке: плоскопараллельная шлифовка и лазерная резка для подготовки образцов к измерению транспортных свойств (рисунок 6).



а)



б)

Рисунок 5 — а) Вид камеры высокого давления. б) Общий вид ростовой уствноки УСМ-05 на базе гидравлического пресса ДО044 с усилием 2500 т.

Как известно, наноструктурированные материалы обладают высокой реакционной способностью из-за высокой удельной поверхности. Ввиду этого на открытом воздухе работать с такими материалами не представляется возможным, т.к. они моментально абсорбируют кислород, пары воды из атмосферы ит.п.. Окисление или гидратация поверхности зерен нанопорошка приводит деградации поверхности из-за нарушению фазового состава и, в дальнейшем при спекании будут образовываться дефекты. Для предотвращения окисления и протекания других не желательных реакций все манипуляции с исходными материалами и полученными наноструктурными порошкам используются следующие технологические решения: вакуумирование рабочей области или проведение работ с наноструктурированными материалами в инертной среде. В данной работе во избежание окисления или другого взаимодействия с атмосферным воздухом использовался перчаточный бескислородный бокс с вакуумным шлюзом (MBraun 7042), заполненный инертным газом (рисунок 7).

Таким образом, все операции по загрузке, выгрузке, размола прессования материала проводились в бескислородной атмосфере (в атмосфере аргона Ar или азота N2, при концентрации кислорода и паров воды менее 0,1 ppm).

Кроме окисления или адсорбции функциональных групп из атмосферы материал в процессе размола в планетарной мельнице может быть загрязнен в процессе натира (из-за высокой энергии соударения) материалом размольных шаров или ли со стенок размольного стакана. Для того, чтобы этого избежать размольные шары и стенки барабана (если они выполнены из металла) футеруются для увеличения износостойкости либо используются размольные шары и стакан выполненные из износостойкой высокопрочной керамики. В нашем случае использовались шары и размольный стакан из нитрида кремния Si_3N_4.

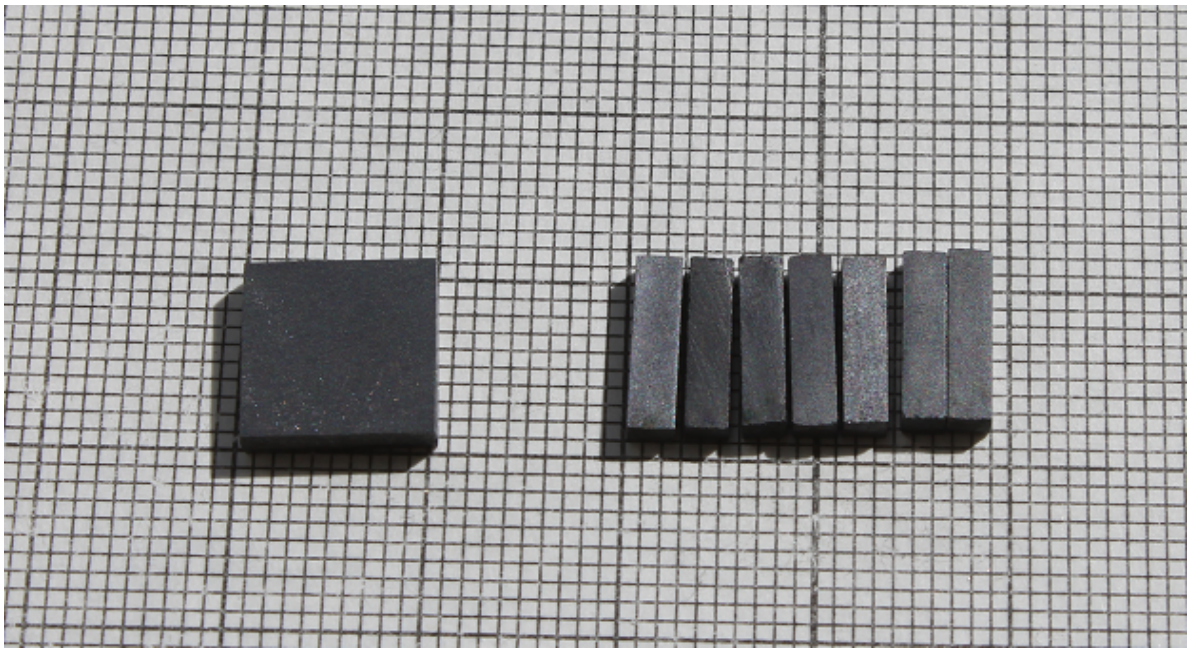


Рисунок 6 — Образцы термоэлектрической керамики Si-Ge-B_4C, приготовленные для измерения транспортных свойств.



Рисунок 7 — Перчаточный бокс с вакуумным шлюзом MBraun 7042. Общий вид установки.

Подбор параметров размола в планетарной мельнице, давления, температуры и времени спекания нанопорошков проводился путем анализа данных, полученных в предварительной серии экспериментов. Исследования среднего размера зерна методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа полученных таким образом порошков каждого из материалов дали возможность подобрать оптимальные время и энергетику размола материала в мельнице. Для, используемых в работе материалов (Ge, Si), были проведены зависимости средних размеров зерна в полученных образцах нанопорошка от времени обработки и скорости вращения барабанов мельницы. Ниже представлена таблица средних размеров зерна на примере Si (таблица 1).

Таблица 1

Средний размер зерна порошка Si после помола в зависимости от времени и скорости вращения барабанов мельницы.

обороты	t, 5 мин.	t, 10 мин.	t, 20 мин.	t, 30 мин	t, 60 мин.
400 обр./мин.	>100 нм.	>100 нм.	>100 нм	>100 нм	85-100 нм.
500 обр.мин.	>100 нм.	>100 нм.	80 нм	50 нм	30-35 нм.
700 обр./мин.	>100 нм.	50-100 нм.	35 нм	20 нм	20 нм.
850 обр./мин.	>50-70 нм.	20 нм.	10-15 нм	10-12 нм	10-12 нм.

Пробная серия спекания образцов позволила выбрать необходимые режимы (давления/температуры) для получения образцов керамики без трещин, обладающих наиболее низкой пористостью.

Как было упомянуто ранее, одним из наиболее востребуемых в качестве высокотемпературных термоэлектрических типов материалов являются сплавы Si-Ge, которые характеризуются широкой запрещенной зоной и возможностью плавного ее изменения. Но, т.к. Si-Ge является многокомпонентной системой, что усложняет исследование модификации и наноструктурирования, предвари-

тельно были проведены аналогичные эксперименты на более простом материале Ge с аналогичной кристаллической решеткой. Кроме того, Ge является некарбидообразующим материалом (не образует твердых растворов с углеродом во всем диапазоне температур), что позволяет не принимать во внимание образование ковалентных связей при модификации композита на основе германия фуллереном. В свою очередь Ge, в отличие Si-Ge, не является высокоэффективным термоэлектриком из-за низкой проводимости и высокой теплопроводности материала. Использование же Si в качестве модельного материала наоборот приводит к значительному карбидобразованию, как это будет показано далее в это работе.

Для изучение влияния наноструктурирования и модификации наноструктурированного материала нанодобавками других фаз требуются материал высокой чистоты, чтобы исключить влияние сторонних примесей на результаты исследования. Для приготовления образов в данной работе в качестве исходных веществ для получения композитов на основе Ge использовались: монокристаллический нелегированный высокоомный германий n- тип, монокристаллический германий легированный галлием p- тип . Для получения Si-Ge термоэлектрического композита использовались монокристаллический Ge высокоомный n-тип, монокристаллический Si высокоомный нелегированный в заданно соотношении для получения нанокомпозита $Si_{0,8}Ge_{0,2}$. По типам примеси в полупроводниках разделяются на: электрические, электрооптические, электроакустические, магнитные, тепловые, механические. В данной работе в первую очередь важен контроль за электрически активными примесями, т.к. от них напрямую зависят основные, исследуемые в данной работе, функциональные свойства наноструктурированного материала (электропроводность, коэффициент Зеебека). Проводимость полупроводникового материала $\sigma = en\mu_n + ep\mu_p$ (σ - проводимость, μподвижность носителей заряда, n и p - концентрации примесных носителей). Таким образом проводимость напрямую зависит от наличия

примесей [48; 61]. Высокое сопротивление данных полупроводниковых материалов указывает на низкое содержание примесей в исходном веществе.

Также, как было указано выше, в качестве модифицирующей примеси, препятствующей рекристаллизации, использовался фуллерен C_{60}, зарекомендовавший себя как эффективная добавка в работах по изучению термоэлектрических свойств композитов на основе Bi-Sb-Te-C_{60} [12; 13; 38]. Также в качестве легирующей акцепторной добавки в данной работе использовался бор. В качестве модифицирующей добавки второй фазы также использовался карбид бора B_4C. Рентгенофазовый анализ и исследования полученные при помощи электронной микроскопии показал, что в используемом нами карбиде бора присутствуют незначительные примеси и отклонения от стехиометрического состава, однако основная масса (более 97 %) - это карбид бора B_4C.

Принципиальным отличием модификации фуллереном или частицами второй фазы от легирования полупроводникового материала бором (или другой примесью) является то, что в процессе размола исходных компонентов (Si/Ge) идет, так называемый, процесс механохимии (образование твердых растворов в процессе механоактивации, образование новых химических связей). Бор или другая легирующая примесь, в данном процессе встраивается в решетку полученного материала [2]. Фуллерен же в процессе механообработки не страивается в решетку (в следствие большого размера молекулы), а образует слои на поверхности зерна, полученного в результате размола. Таким же образом частицы второй фазы не встраиваются в решетку, а вносят изменения функциональных свойств за счет краевых эффектов на границах зерен полупроводника.

Приготовление образцов Ge-C_{60}

Исходный порошок германия с размером частиц менее 2 мм загружался в планетарную мельницу с модифицирующими добавками, в качестве которых

использовался либо фуллерен, либо бор, как легирующая примесь. За характерное время обработки 60 мин. при оборотах 700 об./мин. и соотношении частоты вращения контейнера по орбите к частоте вращения вокруг оси 1:2, наблюдается уменьшение среднего размера зерна германия до 15-20 нм. Для исключения влияния натира материала шаров на обрабатываемый материал, обработка осуществлялась с помощью размольных шаров, изготовленных из Si_3N_4. Этим же материалом были покрыты стенки размольного контейнера. Фуллерен использовался как материал, предотвращающий рекристаллизацию при спекании композита. Бор, как легирующая добавка в полупроводниковый композит. Полученный порошок компактировался в таблетку 22*3 мм при давлении 4-5 ГПа. После чего проводилось спекание и одновременный отжиг образца в атмосфере водорода в течение нескольких часов. Температура спекания образцов на основе Ge составляла 900 K. Выбор температуры отжига обусловлен механизмом релаксации напряжений в материале после обработки. Оптимальной температурой отжига является начало движения дислокаций в ковалентном кристалле (обычно это составляет 0,8 температуры плавления). Для германия эта температура составляет около 800 K, для кремния 1150 K [74]. Скорость охлаждения после отжига составляла порядка 5 градусов в минуту.

Приготовление образцов Si-Ge

Термоэлектрический сплав $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ был приготовлен следующим образом: исходные материалы Si и Ge (а так же B, и/или B_4C) в заданном соотношении размалывались в планетарной мельнице, после чего проводилось предварительное компактирование состава. Далее проводилось плавление полученного состава для получения однородного сплава. Следующие операции проводились аналогично получению образцов Ge. Исходные вещества(Si и Ge) и модифицирующие добавки: фуллерен C_{60} в концентрации от 0 до 9 об.% , бор в концентрации 0-1 об.%, карбид бора B_4C в концентрации 0-5 об.%, размалывались в планетарной мельнице Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 premium

line с керамическим барабаном и размольными шарами из Si_3N_4 до размера частиц 10-15 нм. Температура спекания образцов на основе, Si-Ge составляла 1300 K.

2.2 Методика исследования структурных и транспортных свойств.

После спекания образцов были проведены структурные исследования и исследования их электрических свойств. Исследование наноструктур требует комплексного подхода. Это обусловлено в первую очередь тем, что современная физика наноструктур требует в первую очередь изучение влияния наноструктурирования на макроскопические параметры, такие, как проводимость, плотность распределения энергии, фононные, оптические и др. транспортные свойства или механические свойства, а не отельное изучение малых объектов. Для этого необходимо использовать как локальные, так и интегральные методы исследования структуры полученного материала в совокупности.

В данной работе для исследования структурных свойств наноструктурированного материала использовались следующие методы исследования: просвечивающая электронная микроскопия, дающая сведения о локальном расположении зерен, размере наноструктур, граничных взаимодействиях между отдельными частицами материала, а также межфазовых границах, изучение локального фазового состава материала. В качестве интегральных обобщающих методов исследования поводился рентгенофазовый анализ полученных в данной работе нанопорошковых материалов и спеченных образцов. Также в данной работе была использована спектроскопия комбинационного рассеяния света, как эффективный метод химического анализа и анализа химических связей.

Средний размер нанокристаллов германия в порошках после помола и в спеченных образцах определялся методом рентгеновской порошковой дифракции

с помощью рентгеновского дифрактометра «ARL X'TRA» «Thermo Electron SA» с использованием $CuK\alpha$ излучения с длиной волны 1,5418 Å и графитового монохроматора, с использованием программы MAUD [75] (разделяющей вклад в уширение и смещение пиков за счет уменьшения размеров кристаллитов и напряжений). Также средний размер определялся методом темного поля с помощью электронного просвечивающего микроскопа JEM 2010.

Рентгенофазовые исследования проводились следующим методом. Средний кристаллический размер D определялся по уширению линий методом Селякова – Шерера [76]. Уширение дифракционных линий определяется на половине высоты рентгеновской линии (B) с учетом инструментального уширения. Для определения кажущихся линейных размеров малого кристалла по уширению (B) используют выражение $D = K\lambda/(\cos\theta)$, где K – параметр формы кристаллитов, обычно принимается равным 1, λ – длина волны и θ – угол дифракции. Расчёт D производится по первым Брегговским рефлексам, что позволяет избежать вклада в уширение рентгеновских рефлексов, вносимого микроискажением кристаллической решетки.

Для оценки вклада в уширение микроискажений кристаллической решетки проведено разделение вкладов в уширение рентгеновских рефлексов, связанных с влиянием микроискажений и размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей) методом аппроксимации. В этом случае по полученным значениям физического уширения строились зависимости в координатах $(\cos\theta/\lambda) - (\sin\theta/\lambda)$ в соответствии с методом Холла-Вильямсона [75;77]. Методом наименьших квадратов определялись наклон прямой, равный $4 < \varepsilon^2 >^{1/2}$ ($< \varepsilon^2 >^{1/2}$ – величина среднеквадратичных микроискажений решётки), а величина, отсекаемая на оси ординат (1/D), определяет размер кристаллитов.

Размер определялся в полуавтоматическом режиме по результатам обработки рентгеновских дифрактограмм с использованием программы MAUD [75]. Оба метода, как рентгенофазовый, так и анализ снимков, полученных при помощи электронной просвечивающей микроскопии дали одинаковые результаты. Средние размеры нанокристаллов для порошка составляли 10-15 нм, а в спеченных образцах 17-35 нм. Для образцов нанокомпозита на основе $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ при помощи рентгеновской порошковой дифракции определялся концентрационный состав композита. Однако ввиду уширения пиков из-за ликвации твердого раствора *Si-Ge* определение размера зерен по уширению дифракционных пиков невозможно. Поэтому для определения размеров зерен нанокомпозита использовался только метод темного поля просвечивающей электронной микроскопии. Средний размер зерен спеченных образцов *Si-Ge* нанокомпозита составил 20-25 нм. Плотность изготовленных образцов измерялась методом гидростатического взвешивания. Плотность образцов на основе германия составляла 4,8-5,0 г/см$^{-3}$ (плотность исходного германия 5,3 г/см$^{-3}$). Плотность нанокомпозитного термоэлектрического сплава $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ – 2,6 г/см$^{-3}$ (расчетная плотность для $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ монокристаллического сплава – 2,9 г/см$^{-3}$). Исследование композитов при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) проводилось на установке с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2KBUV (2048x512) (Princeton Instruments) с системой отрезающих фильтров для подавления возбуждающих лазерных линий. Источником возбуждающего света служат лазеры STABILITE 2017, BeamLok® 2065-7S компании Spectra-Physics и кольцевой лазер WaveTrain с длиной волны от 257 до 514,5 нм.

Исследование композитов при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) проводилось на установке с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2KBUV (2048x512) (Princeton Instruments) с системой отрезающих фильтров для по-

давления возбуждающих лазерных линий. Источником возбуждающего света служат лазеры STABILITE 2017, BeamLok® 2065-7S компании Spectra-Physics и кольцевой лазер WaveTrain с длиной волны от 257 до 514,5 нм.

Одним из эффективных методов исследования однородности и механических свойств полученных образцов является ультразвуковой метод, который основан на анализе звуковых волн, распространяющихся в объекте [78; 79].Для исследования неоднородностей и дефектов структуры материалов применяются методы ультразвуковой спектроскопии и дефектоскопии [80; 81].

Измерения скоростей ультразвуковых волн осуществлялись методом лазерного возбуждения (прибор УДЛ-2М, ОК ВИНФИН, Россия) и методом акустической микроскопии на частоте 25 MHz (Высокочастотный широкополосный импульсный акустический микроскоп WFPAM-25, ИБХФ им. Эммануэля). Отметим, что оба метода позволяют локально с поверхности возбуждать и измерять скорости ультразвуковых волн [82]. Исходя из наличия неоднородности упругости термобарически обработанных образцов, значения измеренных скоростей усреднялись как по образцам, приготовленным при одинаковой температуре, так и по локальным измерениям на каждом конкретном образце. Ошибки при измерении скоростей ультразвука не превышали при этом 1,5 %.

Плотность образцов была измерена методом гидростатического взвешивания с помощью весов KERN-770-60 с приставкой для измерения плотности «Sartorius YDK 01 LP».

Были проведены следующие измерения электрофизических свойств образцов нанокомпозитов: электропроводность, теплопроводность, коэффициент Зеебека.

Измерения теплопроводности проводились на установке LFA 457 Netsch laser flash system (рисунок 8), где измерялась температурная проводимость. Преиму-

ществами этого метода по сравнению с прямым методом измерения теплопроводности являются простые формы и малые размеры образцов, большой диапазон измерений, хорошая точность и воспроизводимость.

Погрешность определения теплопроводности метом лазерной вспышки, используемом в данной работе составляла менее 1 %. Данный метод измерения соответствует современному уровню требования к точности прибора. Широко используется в современных исследованиях посвященным фононному транспорту в наноструктурированных материалах. [6–8; 19; 22; 24–26; 40; 53; 54]

Устройство состоит из лазера, дающего импульс на нижнюю поверхность образца, печи для нагрева образца и детектора, регистрирующего изменение температуры верхней поверхности измеряемого материала.

Образец в форме шайбы помещается в держатель образца, который располагается в печи. После установления заданной температуры измерения происходит вспышка лазера, фронтальная сторона образца поглощает импульс энергии излучения лазера. После поглощения энергии образцом в нем происходит выравнивание температуры. При этом с помощью ИК-детектора регистрируется относительное изменение температуры от времени на обратной стороне образца. Математический анализ этого изменения температуры со временем позволяет определить температуропроводность

Суть измерения состоит в определении времени прохождения волны тепловых фононов через образец. Таким образом, абсолютная температуропроводность, как физическая величина, должна зависеть от толщины образца и от характерного времени нарастания температуры поверхности материала. Коэффициент температуропроводности зависит от толщины образца и времени по формуле (9).

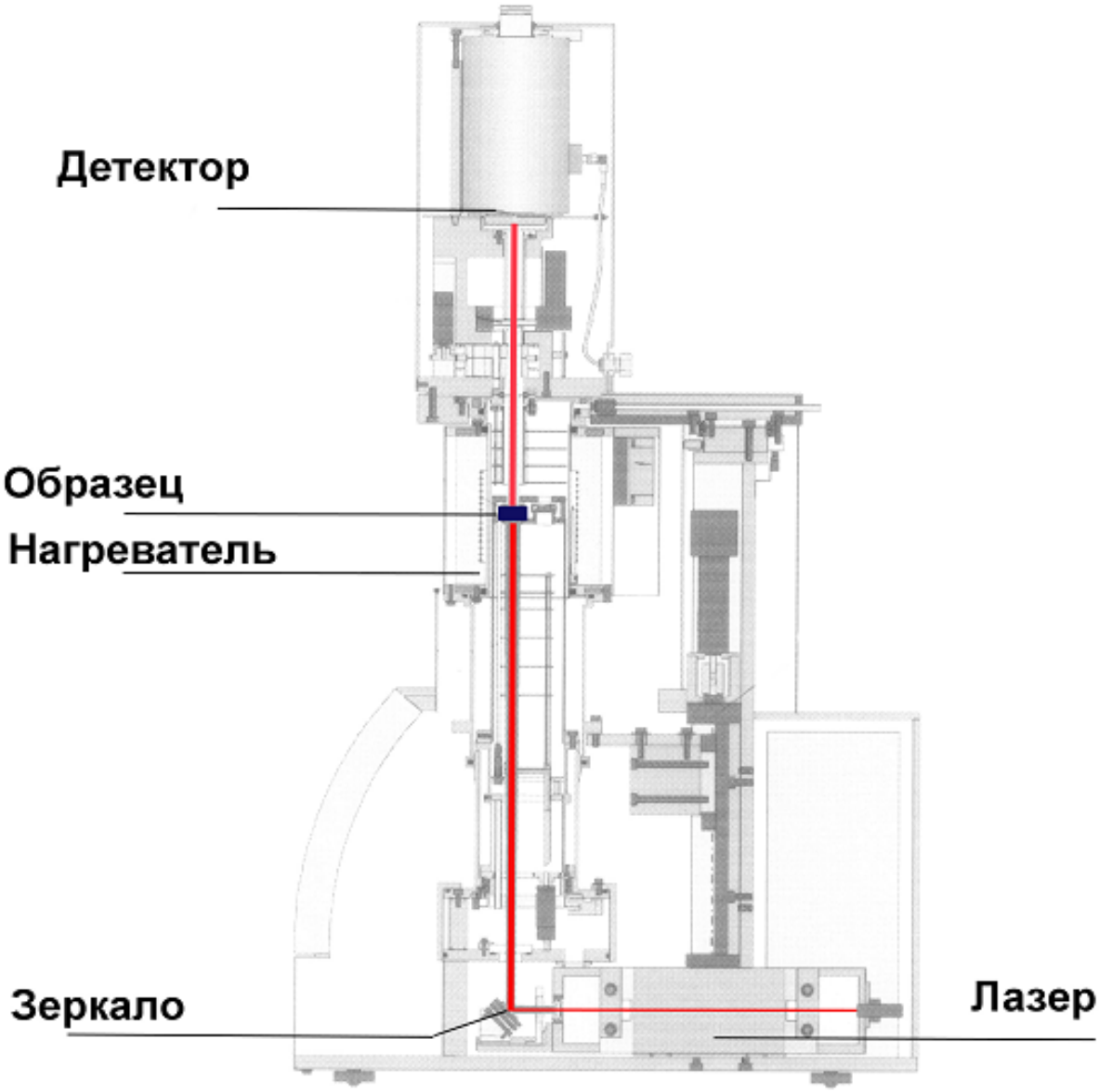


Рисунок 8 — Блок-схема установки для измерения температуропроводности и теплопроводности методом лазерной вспышки LFA 457 Netsch laser flash system.

$$a = 0{,}1388\frac{l^2}{t_{0,5}} \tag{9}$$

Зависимость теплопроводности – $\lambda(T)$, от плотность – $\rho(T)$, теплоемкости – $C_p(T)$ и температуропроводности – $\alpha(T)$ определяется формулой (10)

$$\lambda(T) = \rho(T)C_p(T)\alpha(T) \tag{10}$$

Измерения теплоемкости проводились на установке DSC 8000 PerkinElmer scanning differential microcalorimeter. Использовали метод измерения теплового потока при сканировании в температурном интервале 10-50 ОС. Теплоемкость определялась путем сравнения теплового потока от образца и эталона входящего в тепловой комплект прибора. В качестве эталона использовался сапфир (Sapphire Disk 0219-1268 Qty 1). Измерения проводились в атмосфере азота. При расчетах использовались значения массы образцов и эталона, измеренные с помощью аналитических весов KERN 770 60 (KERN, Германия) со следующими характеристиками: дискретность отсчета 0,01 мг, пределы допускаемой погрешности 0,1 мг.. Перед измерениями прибор (DSC 8000) калибровали по температуре с использованием эталонов (In, Sn), а также по мощности нагревателей и тепловому потоку.

Плотность образцов была измерена при помощи гидростатического взвешивания на тех же аналитических весах с приставкой для измерения плотности. Точность измерения плотности составляла $\pm 0{,}02$ г/см^3.

Теплопроводность твердых тел относится к анизотропным величинам, поэтому для корректности расчетов термоэлектрической эффективности теплопроводность полученных образцов была измерена как воль оси спекания образ-

цов, так и перпендикулярно ей. Подробнее это будет представлено в следующей главе.

Измерение коэффициента Зеебека и электропроводности проводились на устройстве LSR-3 Linsies (Рисунок рисунок 9). Устройство состоит из печи для нагрева образца, нагревателя для обеспечения градиента температуры, держателя с электродами и датчиками температуры/напряжения (рисунок рисунок 10). Измерение термоЭДС проводится прямым методом. Суть измерения коэффициента Зеебека состоит в создании градиента температуры с помощью нагревателя и определении температуры и напряжения между контактами, температура измерялась непосредственно в точках расположения контактов. Коэффициент Зеебека определяется соотношением (11).

$$S(T) = \frac{\Delta U}{\Delta T} \tag{11}$$

Здесь S – коэффициент Зеебека, ΔU – напряжение между контактами, ΔT – разность температуры между контактами. Электропроводность измерялась в процессе измерения коэффициента Зеебека 4-х контактным методом в каждой температурной точке измерения.

Относительная погрешность измерений данного метода составляет 5 %. Величина погрешности обусловлена нестационарностью тепловых потоков внутри измерительной камеры. Точность измерений коэффициента Зеебека согласуется с данными калибровки прибора. Достоверность методов измерения подтверждена статистикой экспериментов, точностью и воспроизводимость результатов. Актуальность методов измерения зависимости теплопроводности, электропроводности и коэффициента Зеебека от температуры, выполненных в этой работе, подтверждена ведущими современными исследованиями в области термоэлек-

трического преобразования. Измерения выполнены на современном аналогичном оборудовании [6–8; 19; 22; 24–26; 40; 53; 54].

Таким образом в данной работе были получены объемные образцы наноструктурированного материала на основе Ge и Si. Были проведены эксперименты по изучению подавления рекристаллизации в образцах модифицированных включениями второй фазы. На основании данных работы были подобраны оптимальные параметры размола, спекания для образцов на основе Ge и твердых растворов Si-Ge. В ходе выполненных работ была разработана соответствующая методика получения объемных наноструктурированные образцы полупроводниковой керамики с модифицирующими добавками. Выбор типа и концентрации модифицирующей добавки позволяет модулировать функциональные свойства материала. С помощью современных методов анализа структурных и функциональных характеристик были изучены полученные вышеописанной методикой образцы. Описанные в данной главе методы исследования и анализа экспериментальных данных в полной мере удовлетворяют условиям поставленной задачи. Оборудование, используемое для выполнения экспериментальных работ, обеспечивает достоверность полученных результатов и необходимую точность измерений.

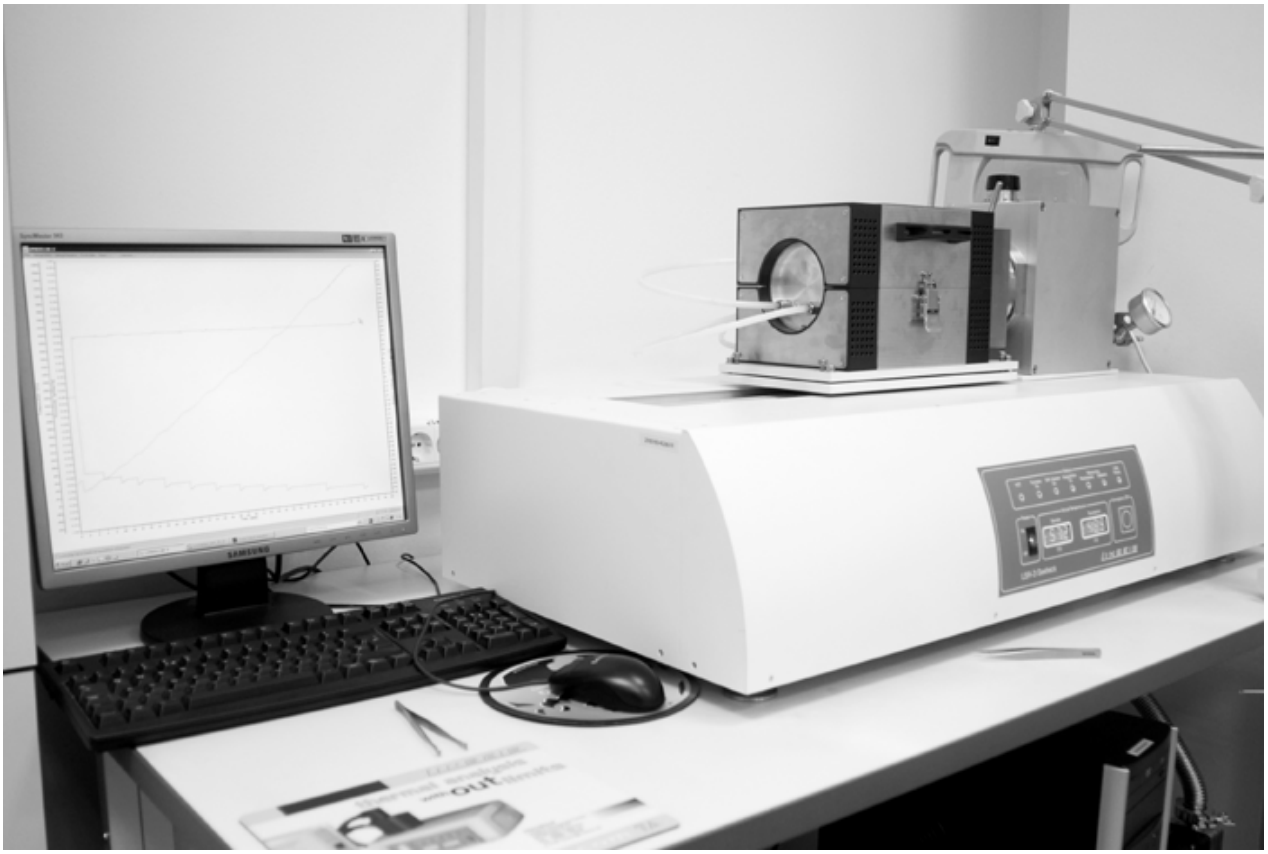
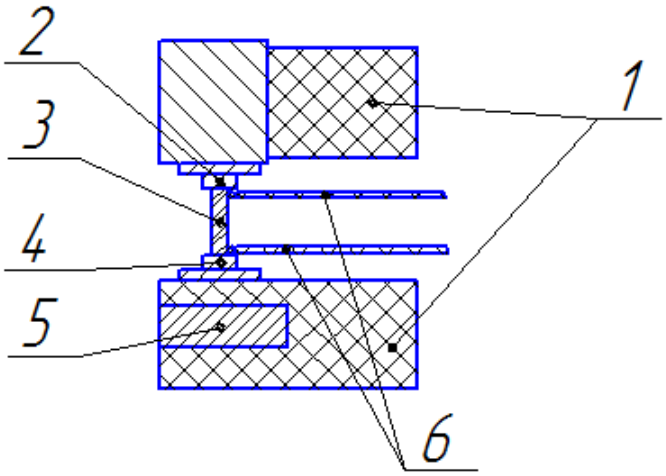


Рисунок 9 — Установка для измерения коэффициента Зеебека и электросопротивления Linsies LSR-3.



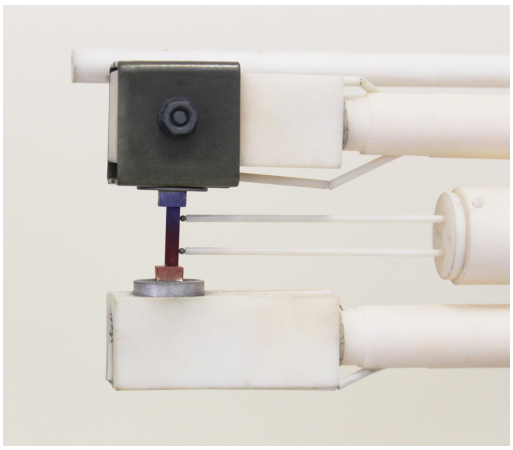


Рисунок 10 — Схема измерения коэффициента Зеебека и электросопротивления 4-х контактным методом. 1)- Керамические держатели, 2) - Электрод (холодный контакт), 3) - Измеряемый образец, 4) -Электрод (горячий контакт), 5) - Нагреватель, 6) - Термопары (электроды измерения).

Глава 3. Результаты экспериментальных исследований

3.1 Структурные исследования полученных материалов

3.1.1 Рентгенофазовые исследования

Для определения среднего размера зерен нанокомпозита были проведены рентгенофазовые исследования. Размер кристаллитов также сравнивался с данными, полученными с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Нанокомпозит на основе Ge

Германий обладает тетраэдрической кристаллической (алмазоподобной) решеткой Fd-3m, где каждый атом связан с 4-мя соседними атомами. Кристаллическая ячейка обладает следующими параметрами решетки: a=5,6567 Å [83].

На рисунках 11 и 12 представлены дифрактограммы кластерных композиций Ge с C_{60} с разными весовыми концентрациями C_{60} (от 0 до 3 %). На дифрактограммах присутствуют только линии германия. Линии, связанные с кристаллическими фазами C_{60}, на дифрактограмме отсутствуют. Также отсутствуют линии других кристаллических фаз германия. Межплоскостные расстояния указаны в таблице 2.

Средний размер наночастиц составлял 11-15 нм в полученном порошке и 17-35 нм в компактированных образцах в зависимости от концентрации фуллерена в композите и параметров спекания образцов: температуры, давления. Средний размер кристаллитов германия в порошке нанокомпозита Ge-C_{60} практически не зависел от концентрации добавляемого при размоле C_{60}. Однако размер зерна в образцах после спекания существенно зависит от концентрации фуллерена и параметров спекания. Так, при концентрации C_{60} 1-3 об.% процесс рекри-

сталлизации подавляется и размер зерна в спеченных (при температуре 900 K) образцах также составляет 20-30 нм. В тоже время, при отсутствии фуллерена в образцах при спекании наблюдается существенная рекристаллизация: размер зерна возрастает до 50-60 нм.

Рентгенофазовый анализ образцов кластерных композиций Ge-C_{60} показывает, что размер кристаллитов в результате обработки в планетарной мельнице уменьшается до нано-размеров. На дифрактограммах отсутствуют линии фаз C_{60}. Это указывает на то, что фуллерен распределен в межзеренном пространстве, не образуя крупных кластеров (больше 3 нм), или образует аморфную структуру. Исследования, проведенные с помощью ПЭМ (результаты приведены ниже), показывают, что в образцах отсутствуют углеродные кластеры, превышающие единицы нанометров. При этом на наличие C_{60} в образцах указывают данные, полученные при помощи КРС.

На дифрактограммах германия с фуллереном также отсутствуют какие-либо другие соединения углерода, что обусловлено тем, что германий не образует твердых растворов в соединении с углеродом во всем диапазоне температур. И в процессе механоактивационной обработки не было образовано новых химических соединений.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния кристаллической решетки германия, данные приведены из работы [83].

hkl	(111)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)	(422)
2θ (град.)	27,284	45,307	53,697	59,291	66,007	72,821	83,688
d(Å)	3,2659	2,000	1,7056	1,6320	1,4142	1,2977	1,1547

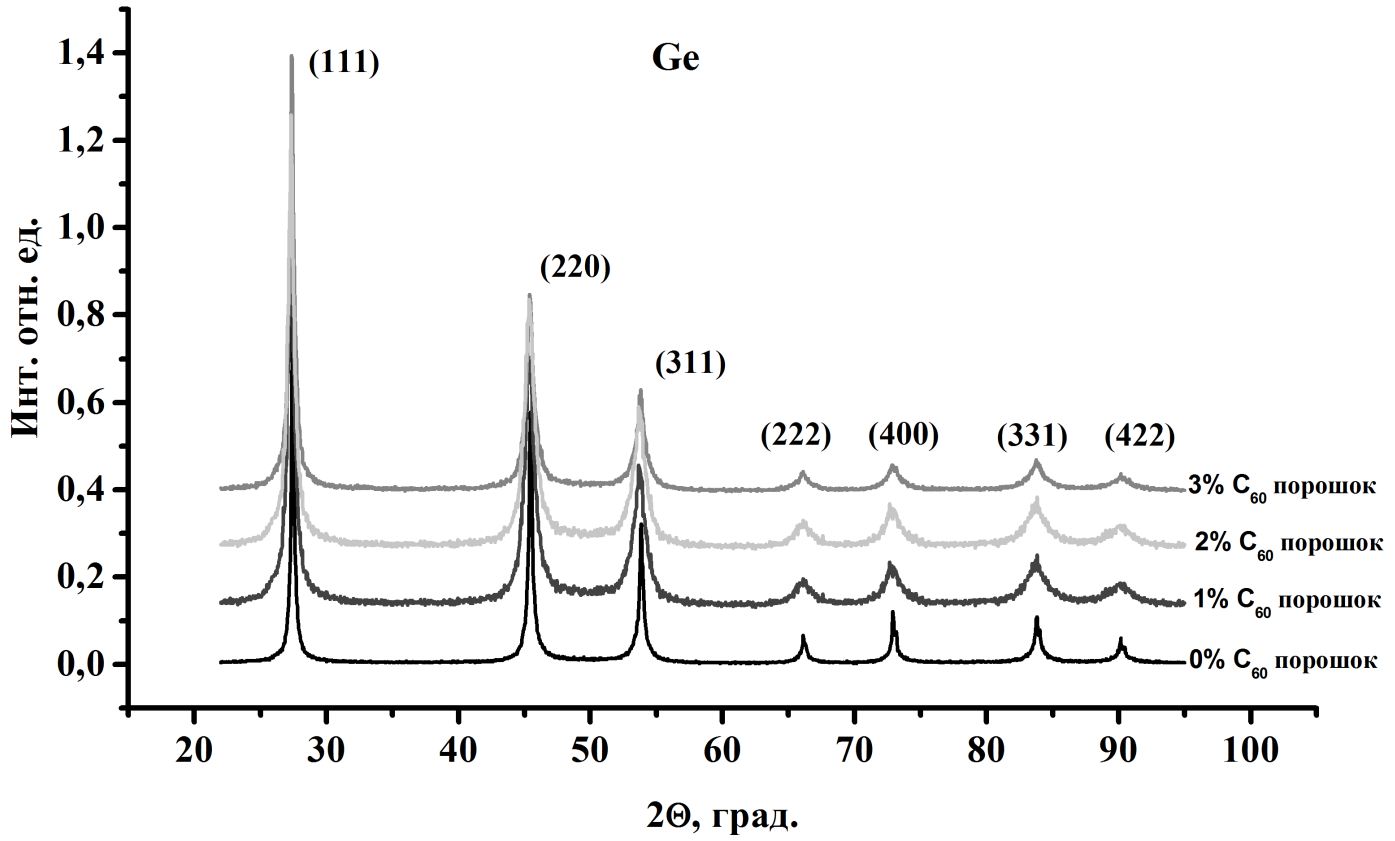


Рисунок 11 — Дифрактограммы кластерных композиций порошка Ge с C_{60} с разными весовыми концентрациями C_{60} (от 0 до 3 %). Основные пики, соответствуют следующим межплоскостным расстояниям: (111) - 3,2659 Å, (220) - 2,000 Å, (311) - 1,7056 Å, (222) - 1,6320 Å, (400) - 1,4142 Å, (331) - 1,2977 Å, (422) - 1,1547 Å [83].

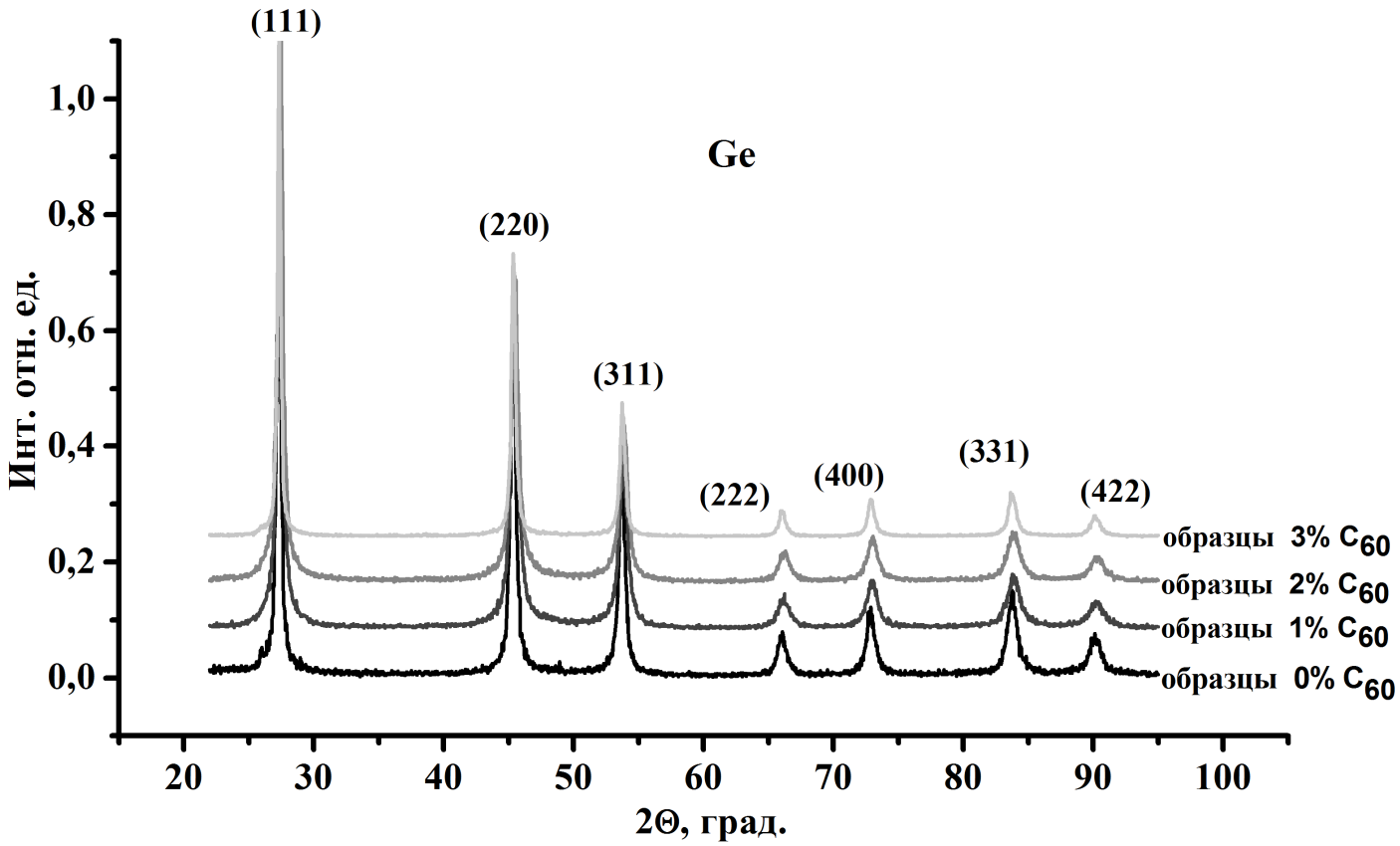


Рисунок 12 — Дифрактограммы кластерных композиций спеченных образцов Ge с C_{60} с разными весовыми концентрациями C_{60} (от 0 до 3 %). Основные пики, соответствуют следующим межплоскостным расстояниям: (111) - 3,2659 Å, (220) - 2,000 Å, (311) - 1,7056 Å, (222) - 1,6320 Å, (400) - 1,4142 Å, (331) - 1,2977 Å, (422) - 1,1547 Å [83].

Нанокомпозит на основе Si

Кремний, как и германий, обладает аналогичной тетраэдрической кристаллической (алмазоподобной) решеткой Fd-3m. Кристаллическая ячейка кремния обладает следующими параметрами решетки: a=5,4505 Å [84]. Межплоскостные расстояния указаны в таблице 3.

На кремнии, как на модельном материале исследовались зависимости среднего размера кристаллита от параметров размола и спекания, а также рекристаллизации нанокомпозитного материала при добавления фуллерена наноструктурированный кремний. Данные эксперименты являются особенно актуальными, так как кремний в отличие от германия является карбидообразующим материала, и позволяют подобрать соответствующие параметры для кремний-германиевого композита, в котором основой является кремний.

На (рисунке 13) представлены дифрактограммы кластерных композиций Si с C_{60} с разными весовыми концентрациями C_{60} (от 0 до 3 %). На дифрактограммах образцов, содержащих C_{60}, присутствуют широкие линии кубического SiC, которые указывают на то, что в процессе как размола порошка, так и спекания образцов, наблюдается частичный переход фуллерена в углерод с образованием SiC. (Межплоскостные расстояния кубического SiC указаны в таблице 4) .Линии, связанные с кристаллическими фазами C_{60}, на дифрактограмме отсутствуют. Также отсутствуют линии других кристаллических фаз кремния.

Рентгенофазовый анализ образцов кластерных композиций Si-C_{60} показывает, что размер кристаллитов в результате обработки в планетарной мельнице уменьшается до нано-размеров. Средний размер частиц кремния составляет 11-15 нм. В спеченных образцах в процессе перекристаллизации при температуре (1200 K) размер кристаллитов увеличивается до 20-25 нм в зависимости от концентрации фуллерена. Ширина линий кубического SiC указывает на то,

что размеры включений SiC (полуширина около 4 градусов) не превышают 2-3 нм. На дифрактограммах отсутствуют линии фаз C_{60}, что указывает на то, что фуллерен распределен в межзеренном пространстве, не образуя решетки кристаллической фазы фуллерена кластеров с характерными размерами более 3 нм (размер молекулы фуллерена составляет 0,7 нм), или образуя аморфную структуру.

Наблюдаемые изменения подтверждают эффект подавления рекристаллизации даже при разрушении молекул фуллерена в композите. Это обусловлено тем, что в межзеренном пространстве композита распределена аморфный углерода, продукта распада молекул фуллерена и наночастиц кубической фазы SiC, образованных при механоактивационном воздействии.

Таблица 3

Межплоскостные расстояния кристаллической решетки кремния, данные приведены из работы [84].

hkl	(111)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)	
2θ (град.)	28,444	47,306	56,127	58,861	69,136	76,383	
d(Å)	3,1353	1,920	1,6374	1,5677	1,3576	1,2458	

Таблица 4

Межплоскостные расстояния кристаллической решетки кубической фазы карбида кремния, данные приведены из работы [85].

hkl	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
2θ (град.)	35,651	41,400	59,985	71,771	75,502
d(Å)	2,5164	2,1792	1,5409	1,3141	1,2582

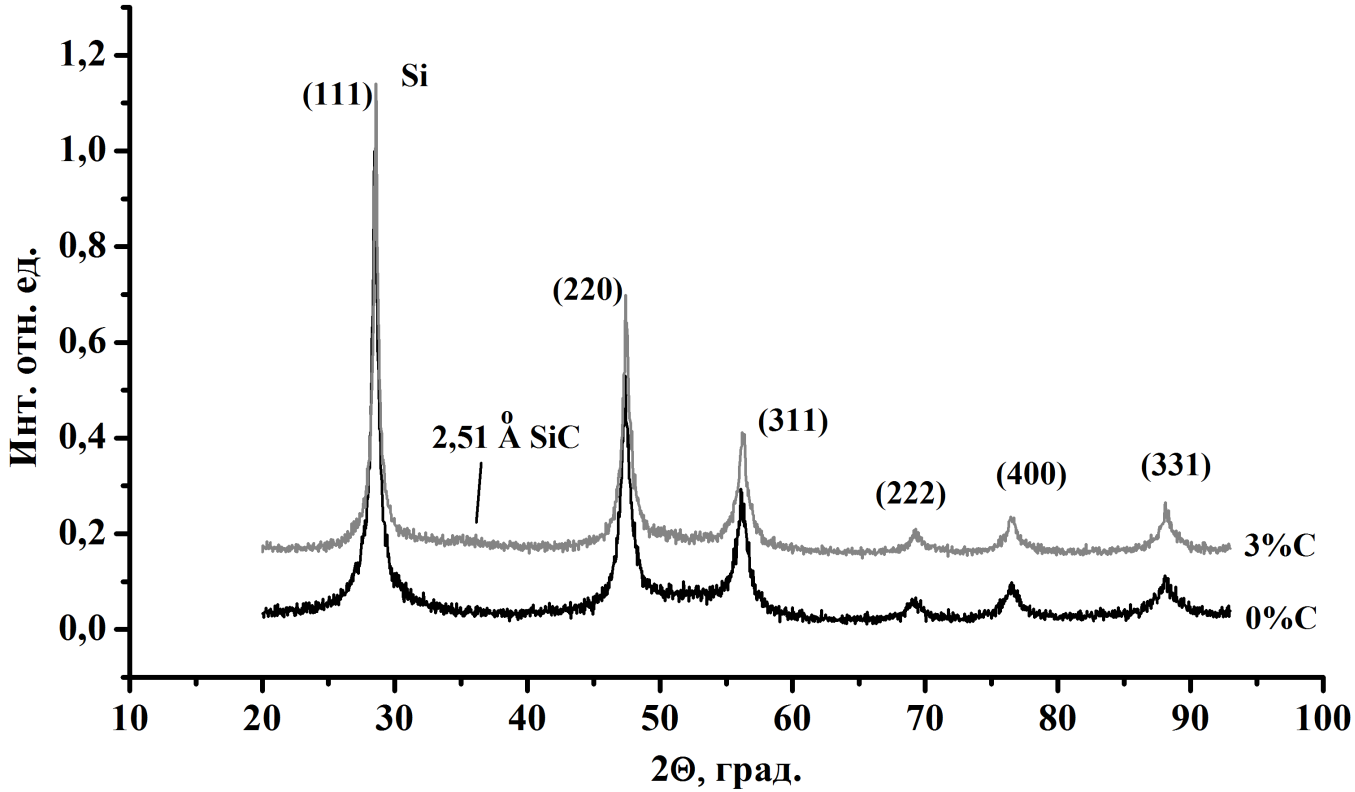


Рисунок 13 — Дифрактограммы кластерных композиций порошка Si с C_{60} с разными весовыми концентрациями C_{60} (от 0 до 3 %). Основные пики, соответствуют следующим межплоскостным расстояниям: (111) - 3,1353 Å, (220) - 1,9200 -Å, (311) - 1,6374 -Å, (222) - 1,5677 -Å, (400) - 1,3576 -Å, (331) -1,2458 -Å [84].

Нанокомпозит на основе Si-Ge

По данным рентгенофазового анализа порошка и образцов Si-Ge композита устанавливалось концентрационное соотношение Si и Ge в твердом растворе по смещению линий, соответствующего изменению параметров решетки, а также наличие и включения иных фаз при модификации композита углеродными нанокластерами (фуллерена, SiC, B_4C).

На (рисунке 14) приведены дифрактограммы нанокомпозитного материала на основе $Si_{0,8}Ge_{0,2}$, приготовленного с добавлением C_{60}. Основные линии дифракции (таблица 5 соответствуют твердому раствору $Si_{0,8}Ge_{0,2}$: межплоскостные расстояния соответствуют рассчитанным согласно закону Вегарда [86] с концентрацией компонентов твердого раствора 80 % к 20 % Si и Ge соответственно.

Дифрактограммы порошка после размола в планетарной мельнице и спеченных образцов практически идентичны. Это обстоятельство указывает на тот факт, что из-за разной температуры плавления компонентов твердого раствора существенный вклад в уширение дифракционных линий вносит неоднородный стехиометрический состав сплава, образованный при кристаллизации компонентов раствора при охлаждении расплава. В данном случае из-за этого определить средний размер зерна, основываясь на данных рентгенофазового анализа, достаточно сложно, т.к. в этом случае необходимо было бы разделить вклады в уширение дифракционного пика, вносимых как наноструктурированием, так и неоднородностью состава. Однако исходя из данных, полученных при размоле отдельно Si и отдельно Ge, можно сделать выводы, что средний размер кристаллитов при размоле сплава Si-Ge находится также в пределах 15-20 нм, что было подтверждено исследованиями, проведенными на просвечивающем электронном микроскопе, детальные результаты которых приведены

ниже. Также стоит заметить, что линии на дифракционной симметричные, и из этого можно сделать вывод о высокой гомогенности полученного состава.

На дифрактограмах нанокомпозита с добавлением C_{60} как порошка, так и спеченных образцов, присутствуют широкие пики (2,51 Å), соответствующие кубическому SiC, полуширина которых около 4 градусов. Присутствие линий кубического карбида кремния в порошке показывает, что образование SiC происходит еще на стадии размола нанокомпозита в планетарной мельнице. Такое уширение пиков указывает на то, что средний размер включений SiC не превышает 2-3 нм.

Таблица 5

Межплоскостные расстояния кристаллической решетки сплава $Si_{0,8}Ge_{0,2}$, рассчитанные величины.

hkl	(111)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)	(422)
d(Å)	3,16	1,93	1,65	1,58	1,37	1,25	1,12

Нанокомпозит на основе Si-Ge-B_4C

На (рисунке 15) представлены дифрактограммы термоэлектрического композита на основе Si-Ge с добавлением наночастиц B_4C. Для сравнения представлен дифракционный спектр порошка B_4C. На спектрах $Si_{0,8}Ge_{0,2}$-0,5%B_4C видны четкие линии Si-Ge твердого раствора, соответствующие твердому раствору $Si_{0,8}Ge_{0,2}$. Других линий на спектре не обнаружено. При увеличении концентрации B_4C на 1 % основные линии смещаются в сторону линий Si. При дальнейшем увеличении концентрации B_4C наблюдаются множественные пики в диапазоне, соответствующим линиям твердого раствора $SiGe$. Наиболее интенсивная линия кремния (расположенная на 28 градусах) указывает на то, что B_4C усиливает неоднородность стехиометрического состава твердого раствора Si-Ge.

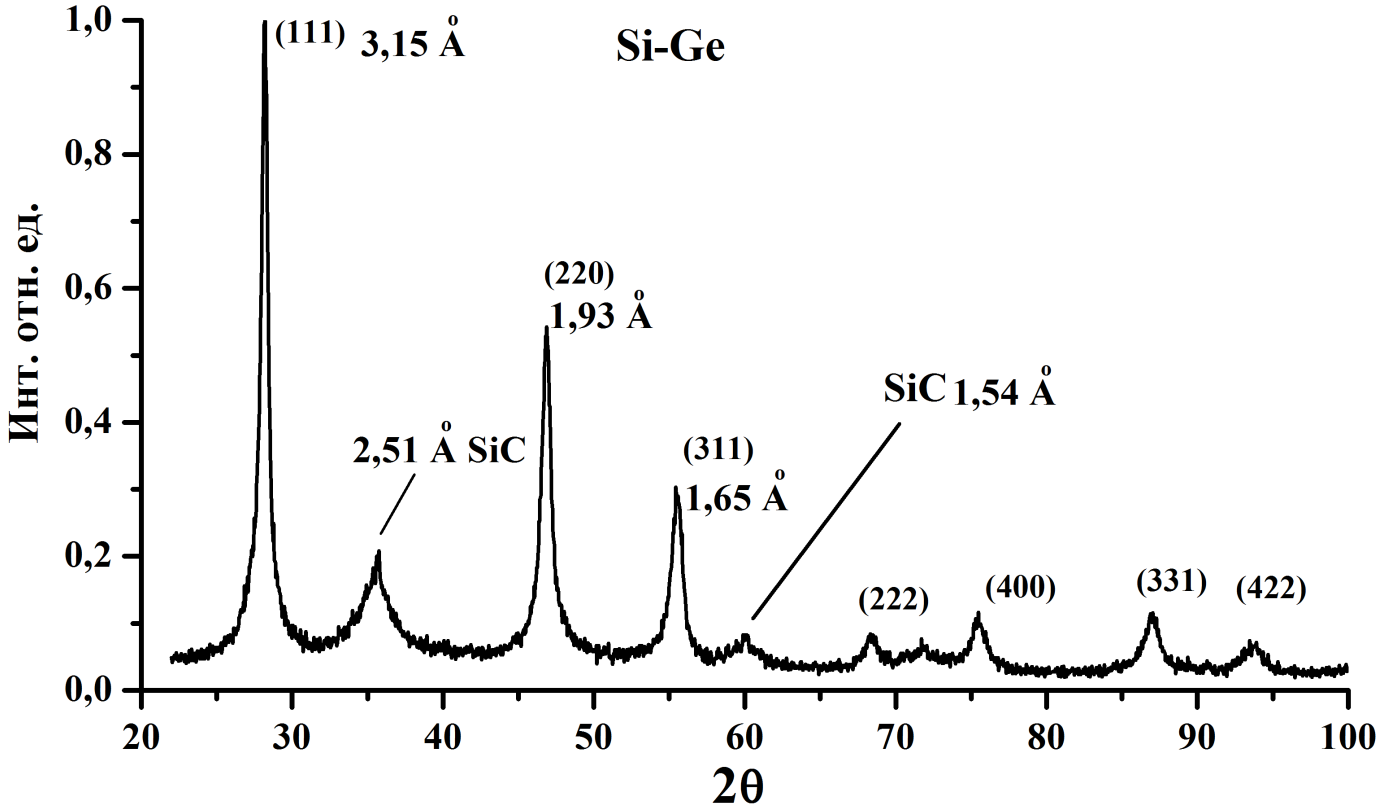


Рисунок 14 — Дифрактограмма нанокомпозитного материала $Si_{0,8}Ge_{0,2}$-, приготовленного с добавлением C_{60}.

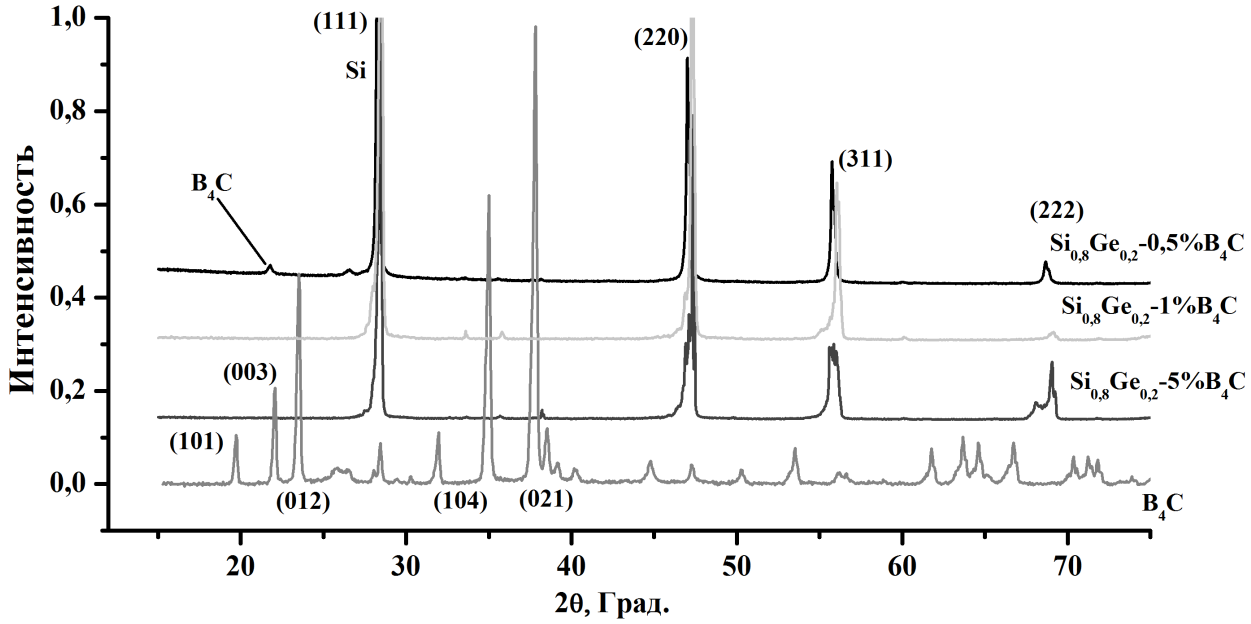


Рисунок 15 — Дифрактограмма нанокомпозитного материала $Si_{0,8}Ge_{0,2}$-B_4C, приготовленного с добавлением C_{60}.

3.1.2 Результаты электронно-микроскопических исследований

Образцы исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM –2010 высокого разрешения (до 1,4 Å) (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении до 150 кВ. Были проведены исследования для каждого типа материала используемого в работе: Ge, Si, Si-Ge

Нанокомпозит на основе Ge

На (16) приведен пример изображений кластерных композиций Ge-C_{60} (1 % C_{60}), обработанных в планетарной мельнице, полученных при помощи просвечивающей электронной микроскопии. (Рисунок 16а) - порошок до спекания, (рисунок 16б) -спеченный композит, (рисунок 16с) -высокое разрешение. На снимке высокого разрешения видны четкие области нанокристаллов германия с размерами от 5 нм, окруженные аморфным углеродным материалом. Агломерированных кластеров C_{60} на снимках не обнаружено. Распределение C_{60} выявить по снимкам невозможно, т.к. нет областей C_{60} достаточно большого размера, связи с этим о наличие C_{60} в нанокомпозите мы можем судить только по спектрам КРС, приведенным ниже. Исходя из этого, фуллерен предположительно распределен по границам нанокристаллов германия в виде нескольких слоев.

Характерные изображения, полученные методом темного поля, представлены на (рисунке 16 а)). Светлые области на снимке соответсвуют частицам германия Ge. Средний размер зерна, как и в случае композита Ge-C_{60}, составил 20-30 нм в порошке и в спеченных образцах. Средний размер кристаллитов на снимках ПЭМ Ge согласуется с данными рентгенофазового анализа, приведеными выше.

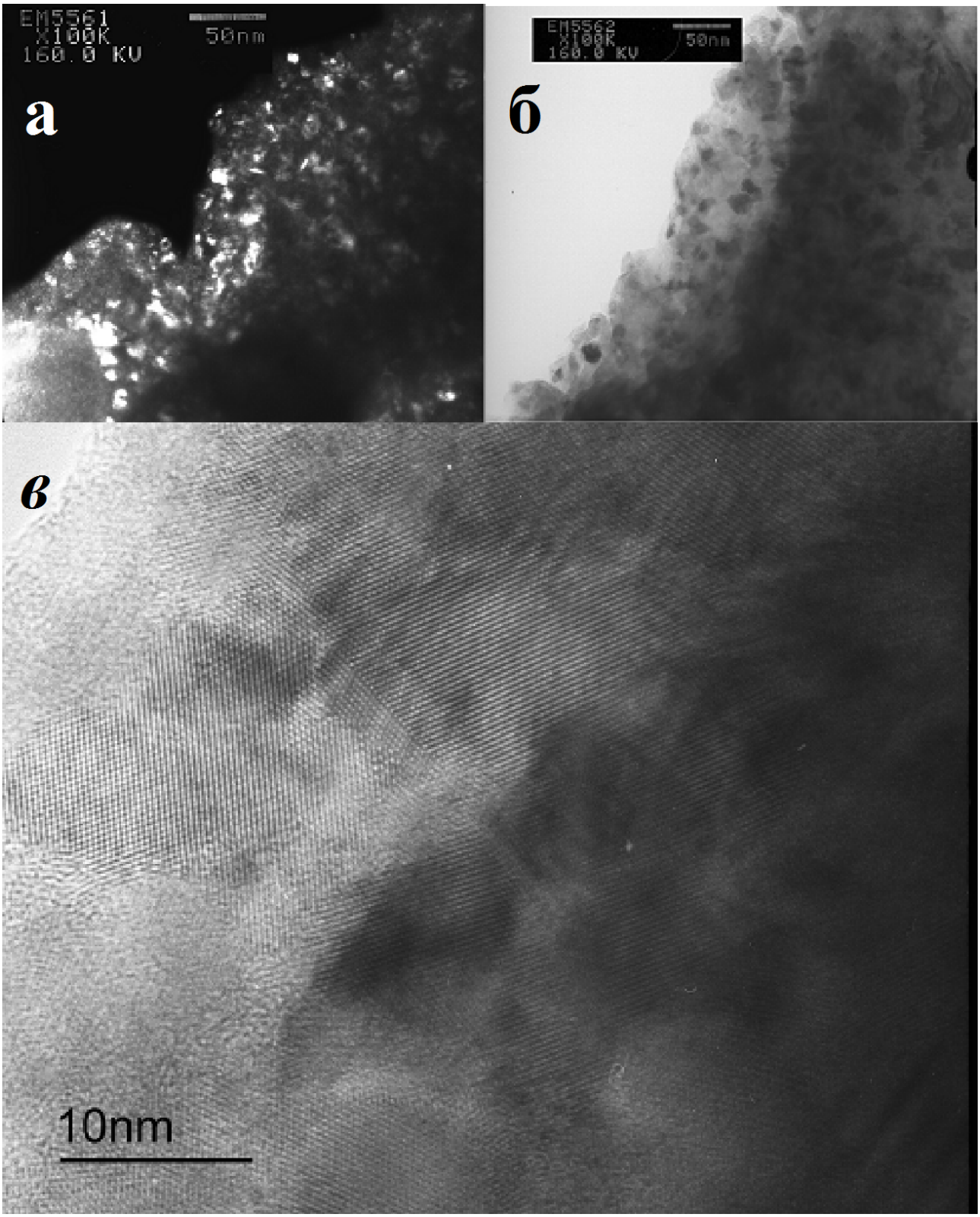


Рисунок 16 — Изображения нанофрагментированного Ge с добавлением (1 % C_{60}), полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии.
а) метод темного поля, светлыми областями обозначены частицы германия.
б) изображение светлого поля.
в) снимок высогоко разрешения.

Нанокомпозит на основе Si

Как было упомянуто выше, композитный наноструктурированный материал, на основе Si в данной работе исследовался только как модельный материал при подборах параметров размола, спекания и изучении механизма подавления рекристаллизации нанокомпозитного материала путем добавления фуллерена на карбидообразующие материалы.

Данные просвечивающей электронной микроскопии указывают, что нанокомпозитный материал после обработки в планетарной мельнице уменьшается до наноразмеров . Средний размер кристаллитов наноструктурированного порошка кремния после размола составил 12-18 нм, что также согласуется с данными, полученными при помощи рентгенофазового анализа.

Также были исследованы и спеченные образцы наностуктурированной керамики на основе Si. В спеченных образцах в процессе перекристаллизации при температуре (1200 K) размер кристаллитов увеличивается до 20-35 нм.

На рисунке 17 представлен снимок, полученный при помощи электронной микроскопии, порошка композитного материала на основе Si. На снимке (метод темного поля) видны зерна Si (светлые области на снимке) средний размер которых составляет 10-15 нм.

Таким образом, размол в планетарной мелнице, что для германия, что для кремния позволяет получить композит, состоящий из частиц размер зерна не превышающих 20 нм. На основании данных полученных для нанокомпозита на основе Ge и Si были подобранны оптимальные параметры размола и для нанокомпозита на основе термоэлектрического сплава Si-Ge.

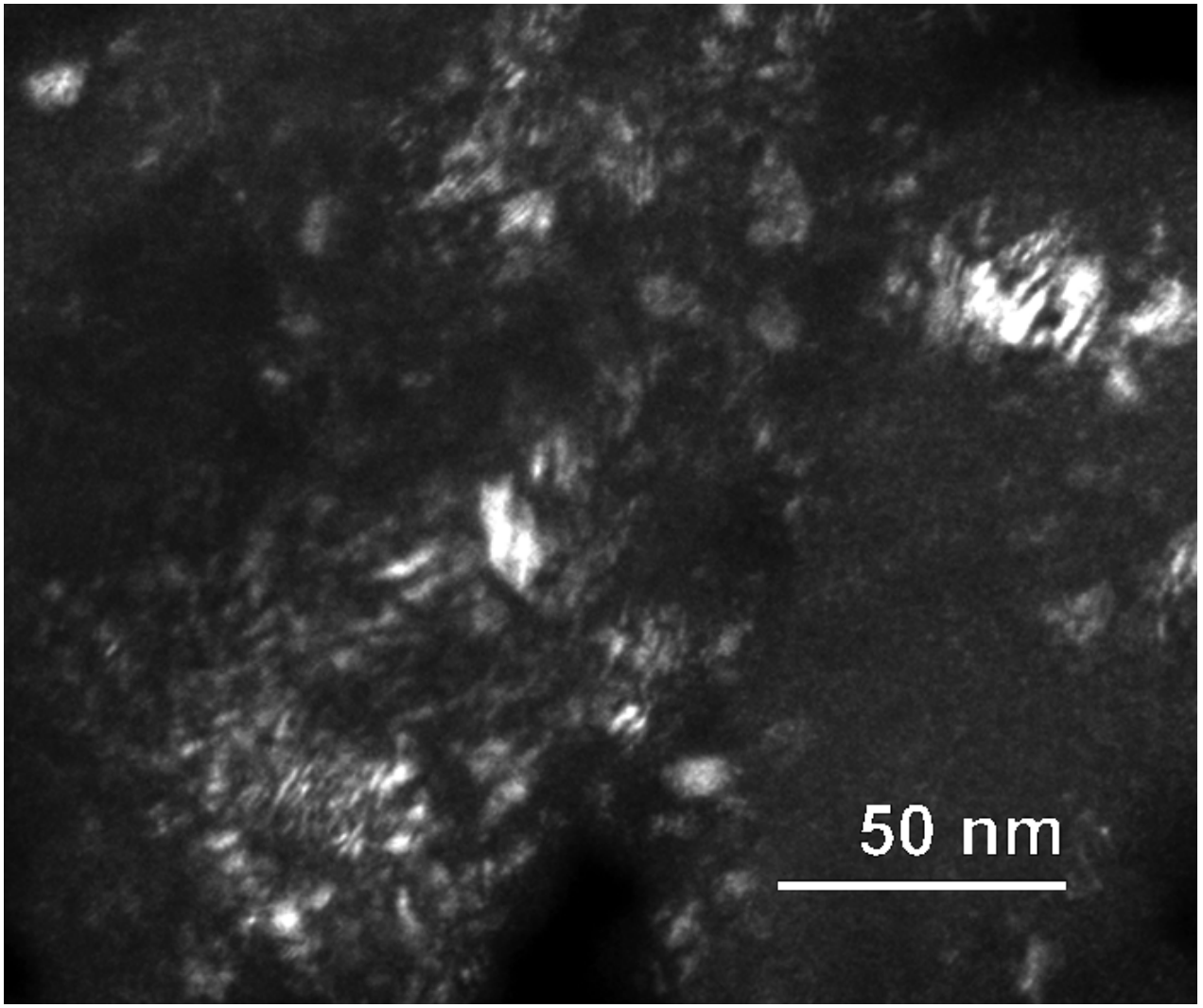


Рисунок 17 — Изображения нанофрагментированного Si с добавлением (1 % C_{60}), полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (метод темного поля), отдельные частици кремния на снимке обозначены светлыми областями.

Нанокомпозит на основе Si-Ge

На снованиии того же метода, что был использован для наноструктурированных материалов на основе Ge и Si, средний размер зерна наностуктурированного Si-Ge определялся по данным, полученным с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

Как было описано выше, корректно оценить средний размер зерна по уширению дифракционных пиков в твердом растворе Si-Ge невозможно, из-за того, что в уширение дифракционных пиков обуславливается не только уменьшением области когерентного рассеяния из-за уменьшения размера зерна, но и выпадения в твердом растворе Si-Ge избытков одного из компонентов. Таким образом средний размер зерна композита на основе креминий-германиевого сплава определялся только по снимкам темного поля, полученных с ПЭМ. Усредненные данные, полученные с серии снимков просвечивающего электронного микроскопа, подтверждаются тем, что для модельных материалов основе Ge и Si данные рентгенофазового анализа и электронной микроскопии согласуются друг другом.

На рисунке 18 приведены снимки спеченного термоэлектрического нанокомпозита на основе Si-Ge. На этих снимках, полученных методом темного поля, видны отдельные кристаллы со средним размером 20-25 нм (светлые области на снимке). На снимках высокого разрешения (рисунок 19), сделанных на образцах Si-Ge-C (с добавлением фуллерена), видны частицы сплава Si-Ge в окружении аморфного (нет линий дифракции кристаллических фаз углерода) углеродного материала.

Также на снимках видны наночастицы кубического SiC с характерными размерами, не превышающие 3-5 нм, что согласуется с данными, полученными с помощью рентгенофазового анализа.

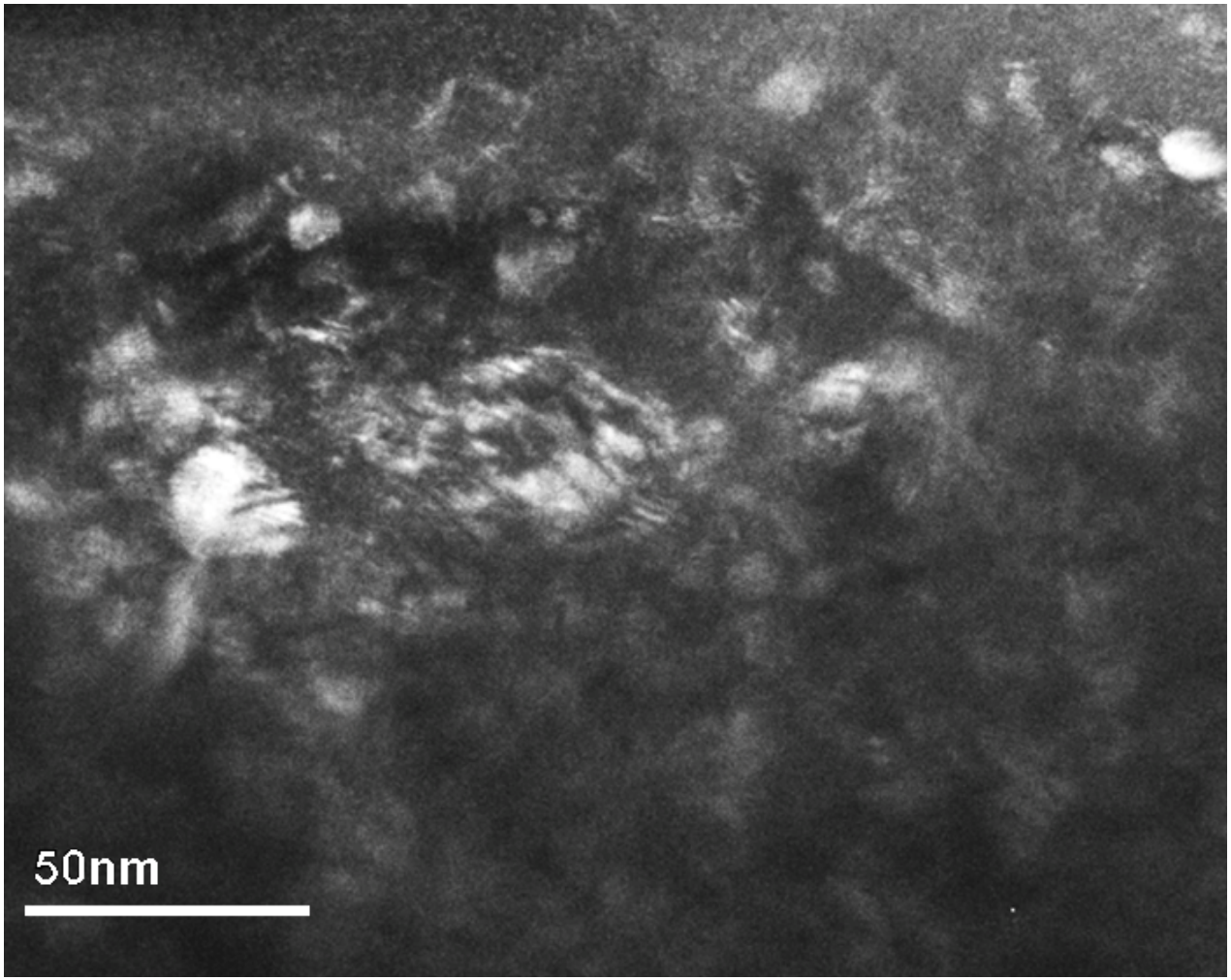


Рисунок 18 — Изображения нанофрагментированного *Si-Ge* термоэлектрического композита, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (метод темного поля), светлыми областями на снимке обозначены частицы *Si-Ge* сплава.

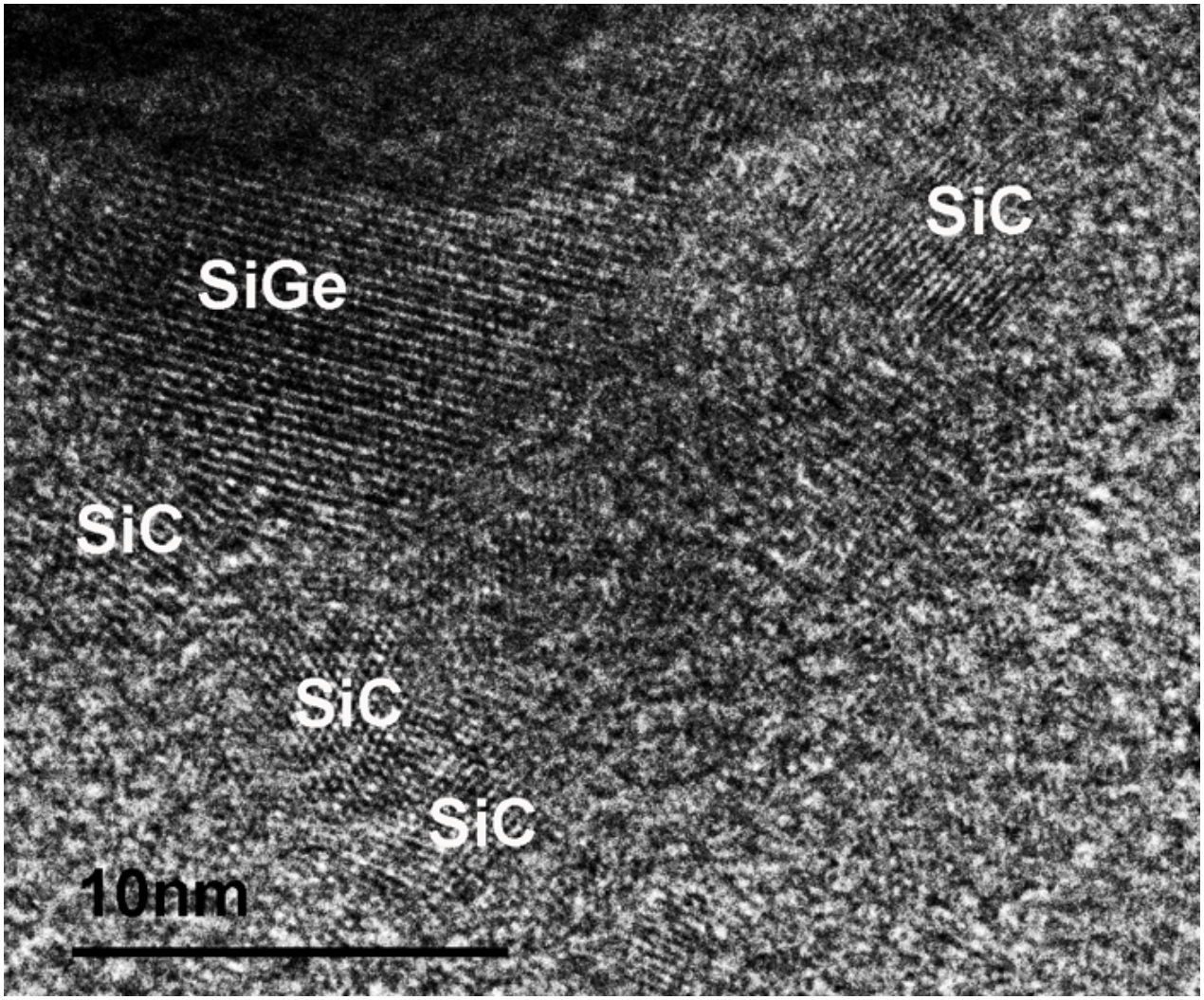


Рисунок 19 — Изображения нанофрагментированного *Si-Ge* термоэлектрического композита с добавлением 1 % C_{60}, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Карбид кремния виден как в спеченных образцах, так и в порошке до спекания, что согласуется с данными рентгеновской дифракции. Образование SiC происходит в процессе трансформации фуллерена в присутствии кремния при механоактивационном воздействии в планетарной мельнице. Однако на снимках также видно, что в композите остается углеродный материл, не участвовавший в образовании химических связей с кремнием.

Нанокомпозит на основе Si-Ge-B_4C

Также методом электронной просвечивающей микроскопии был исследован наноструктурированный материал на основе Si-Ge, модифицированный карбидом бора B_4C. Средний размер зерна в полученных образцах Si-Ge-B_4C также составил 20-30 нм в спеченных образцах. На рисунке 20 – 22 представлены снимки спеченного термоэлектрического нанокомпозита на основе Si-Ge-B_4C. На снимках высокого разрешения видны отдельные частицы B_4C (рисунок 20) со средним размером 5-10 нм. Кроме того, композитный материал, модифицированный карбидом бора, содерит различные дефектыи структуры.. На снимках высокого разрешения (рисунки 21, 22), сделанных на образцах Si-Ge-B_4C, наблюдаются значительные области с дефектами упаковки в нанокристаллах сплава Si-Ge (образование двойников дислокаций).

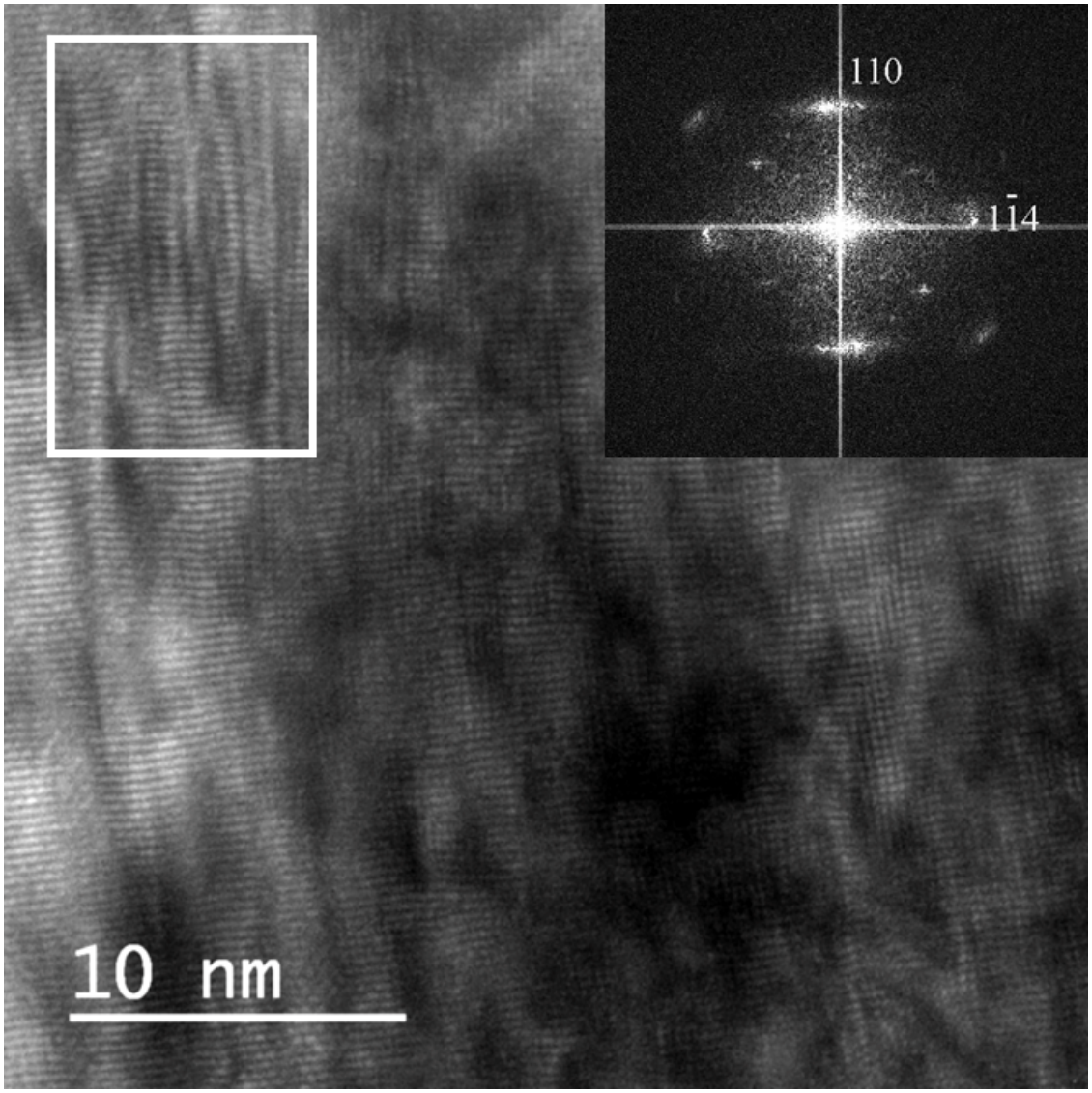


Рисунок 20 — Снимок, ПЭМ высокого разрешения. Частица B_4C в нанофрагментированном Si-Ge-B_4C композите. Обозначены дефекты в B_4C по плоскости (104). Больше всего они похожи на дефекты упаковки, но отличаются от традиционных тем, что сильно искривлены. На вставке показана дифракционная картина.

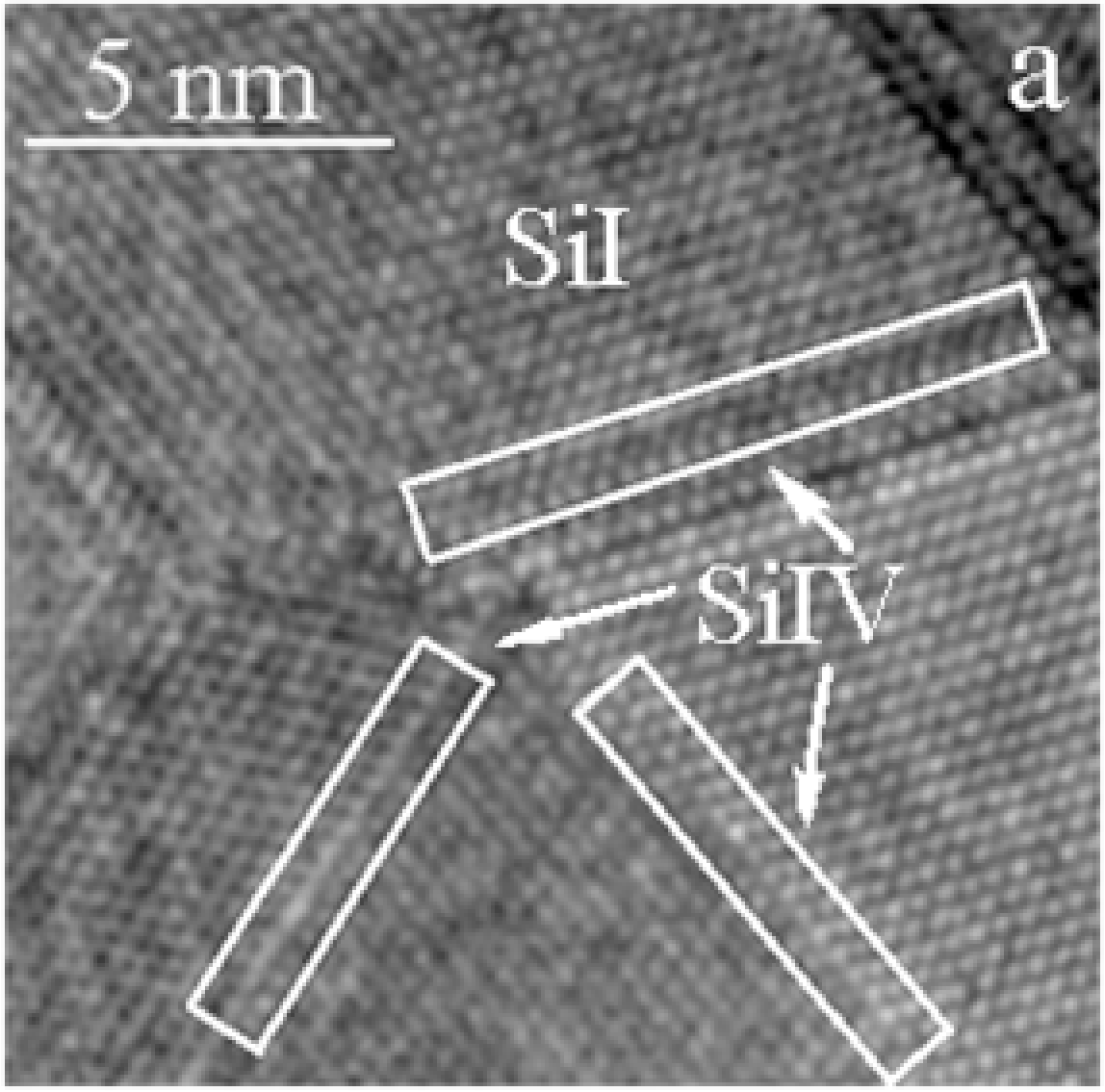


Рисунок 21 — Двойники в кремнии. Прямоугольниками отмечены прослойки фазы $SiIV$ (лонсдейлит). Снимок высокого разрешения нанофрагментированного Si-Ge-B_4C термоэлектрического композита.

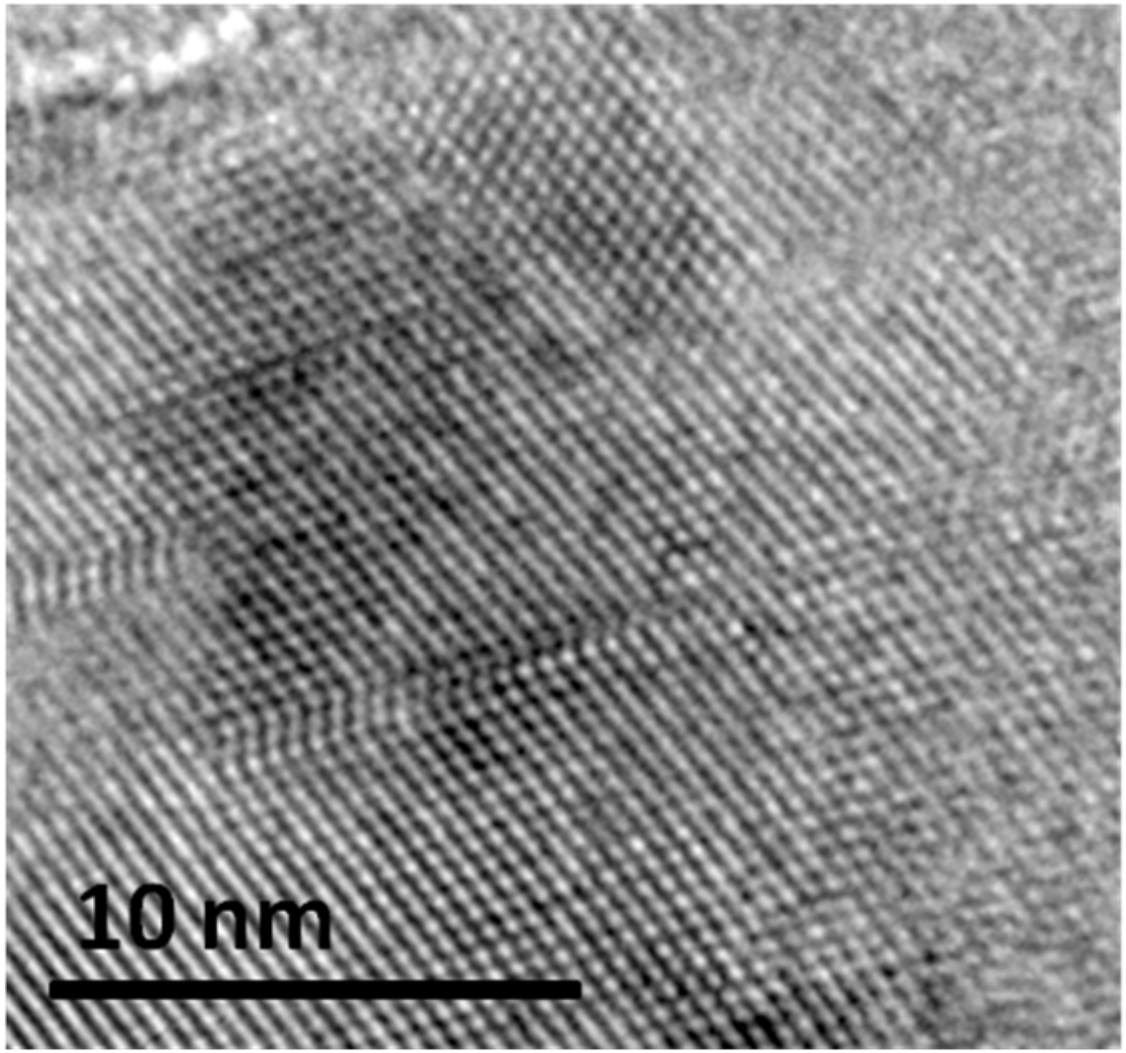


Рисунок 22 — Дефект упаковки в кремнии Si. Снимок высокого разрешения нанофрагментированного Si-Ge-B_4C термоэлектрического композита.

3.1.3 Исследование полученных материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

Исследования состояниея молекул C_{60} проводился методом комбинационного рассеяния света (КРС).

В КРС спектре фуллерена C_{60} присутствуют 10 мод , активных в спектрах-комбинационного рассеяния свет $2A_g + 8H_g$: H_g 273 см$^{-1}$, 436 см$^{-1}$, A_g 496 см$^{-1}$, H_g 708 см$^{-1}$, H_g 773 см$^{-1}$, H_g 1099 см$^{-1}$, H_g 1250 см$^{-1}$, H_g 1428 см$^{-1}$, A_g 1449 см$^{-1}$, H_g 1572 см$^{-1}$. Линии в области 273 см$^{-1}$ и 497 см$^{-1}$ связаны с так называемыми дыхательными модами, их появление связано с одновременным радиальным колебанием всех атомов углерода в молекуле. Линия в области 773 см$^{-1}$ связана с радиальным колебанием атомов углерода во фрагменте молекулы. Линия в области 1469 см$^{-1}$ связана с наличием пентагонов в структуре молекулы фуллерена [87].

Нанокомпозит на основе Ge

На (рисунке 23) представлены спектры КРС исходного монокристалла *Ge*, образца *Ge*-C_{60} и исходного фуллерена C_{60}. Длина возбуждающей линии 514,5 нм. На характерном спектре, соответствующему образцам, спеченным при 500 °C (рисунок 23а), хорошо видны линия германия (300 см$^{-1}$) и линии фуллерена C_{60} (1424, 1468 и 1574 см$^{-1}$). Также видны линии фуллерена (708 и 780 см$^{-1}$). Следовательно, молекулы C_{60} не разрушались при синтезе нанокомпозита. Линии фуллерена в образцах не смещены. Отсутствуют линии других фаз углерода. Наблюдается уширение линии германия, что укзывает, что на спектрах КРС проявляется пллотность состояний из-за малого размера зерна композита. Соотношение сигнал-шум на спектрах слабое, что связанно со слабой мощностью лазерного пучка, подаваемого на образец, чтобы избежать возможного разрушения фуллерена под воздействием излучения лазера.

При увеличении мощности лазера наблюдалось изменение спектра со временем: уменьшение интенсивности линий фуллерена, возникновение т.н. D и G пиков, характерных для углерода, преимущественно связанного sp2 связями, что указывает на переход фуллерена в аморфный углерод под действием лазерного пучка.

На спектрах, соответствующих образцам, полученных при спекании при 600 °C (рисунок 23b), хорошо видна линия германия 300 см$^{-1}$ и линии второго порядка, а так же линии связанные с фононными колебаниями. В образцах, изначально содержащих фуллерен, видны широкие D (1350 см$^{-1}$) и G (1600 см$^{-1}$) линии аморфного, связанного sp2 связью, углерода одинаковой интенсивности и уширенная линия фуллерена 1452см$^{-1}$, а так же широкая линия слабой интенсивности в области 760-780 см$^{-1}$. Таким образом при увеличении тепературы синтеза выше 600 °C, фуллерен частично переходит в аморфный углерод.

На рисунке 23c. представлены спектры КРС образцов после высокотемпературного отжига при 800 °C, эта температура выше стабильности фуллерена при атмосферном давлении. На полученных спектрах хорошо видны (несколько более узкие по сравнению со спектрами, полученными при температуре спекания 500 и 600 °C) линии германия 300 см$^{-1}$, (что говорит о незначительной рекристаллизации композита после отжига выше температуры стабильности фуллерена), линии вторых порядков и фононные состояния. Видны широкие D (1350 см$^{-1}$) и G (1600 см$^{-1}$) линии аморфного, связанного sp2 связью, углерода одинаковой интенсивности, что указывает на разрушение фуллерена в композите.

Таким образом при КРС показывает, что в случае модификации некарбидообразующего материала фуллереном. Как при размоле, так и при спекании фуллерен C_{60} сохраняется вплоть до температур потери устойчивости фуллерена.

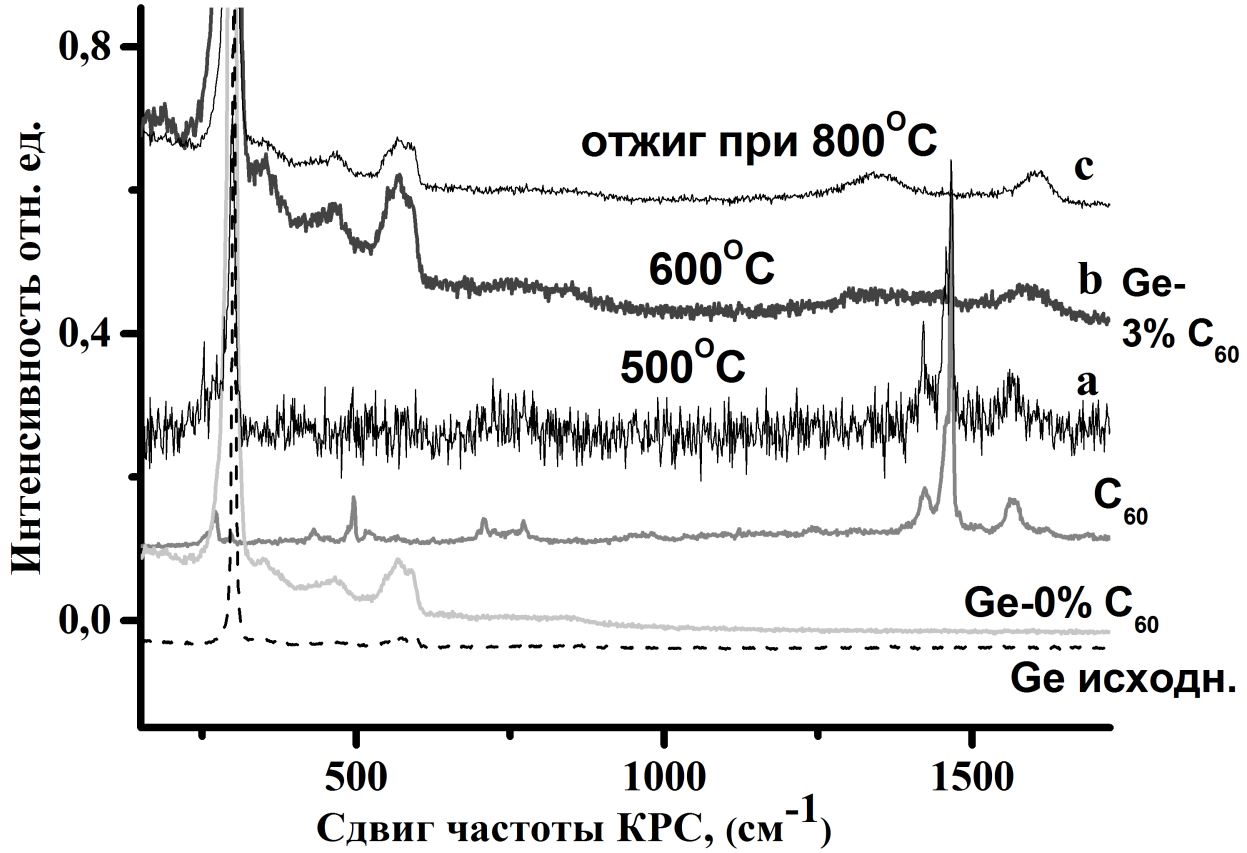


Рисунок 23 — Спектр КРС образцов исходного монокристалла германия и образцов Ge, модифицированного C_{60} при различной температуре спекания. **a)** - 500 °C, **b)** - 600 °C, **c)** - отжиг при температуре 800 °C. Для сравнения представлен спектр исходного фуллерена C_{60} (длина возбуждающей линии лазера 514,5 нм).

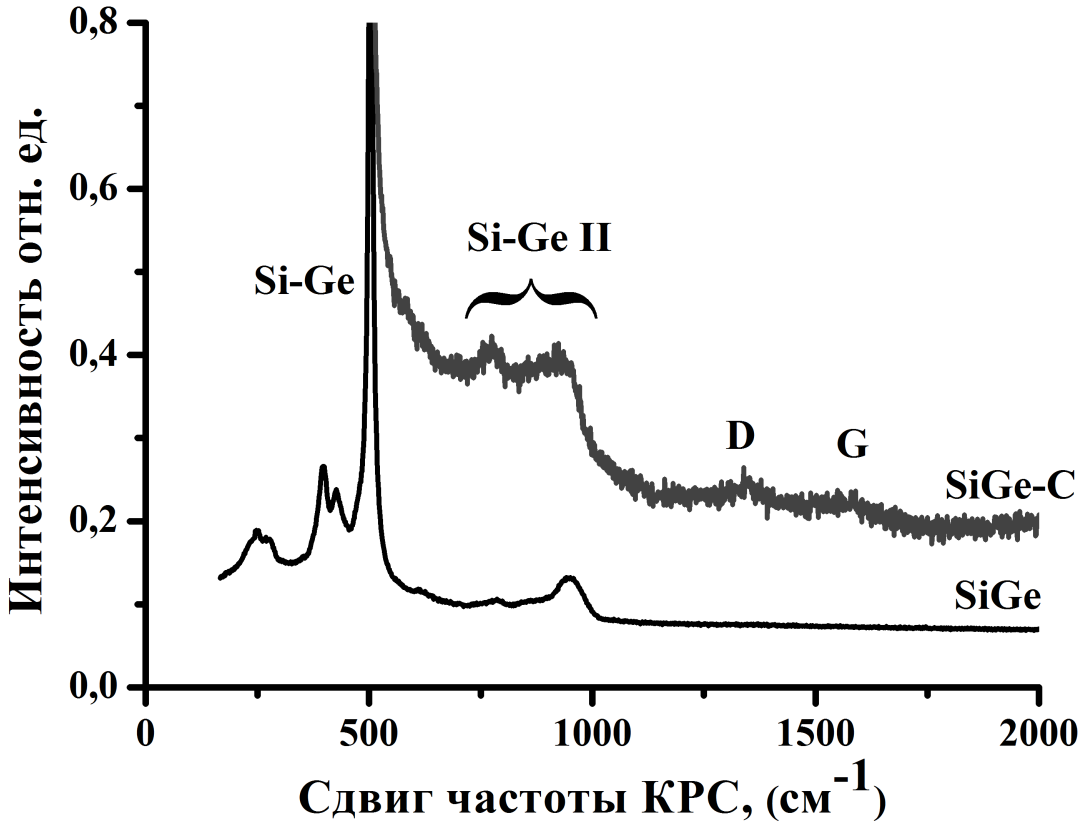


Рисунок 24 — Спектр КРС образцов *Si-Ge* наноструктурированного композита (нижний спектр) и образцов *Si-Ge* с добавлением углерода (длина возбуждающей линии лазера 514,5 нм).

Нанокомпозит на основе Si-Ge

На рисунке 24. представлены спектры нанокомпозита на основе Si-Ge-C с включениями SiC при возбуждении лазером длинной волны 514 нм. Нижний спектр соответствует нанокомпозиту без содержания углерода. Верхний спектр соответствует нанкомопозиту с добавлением фуллерена. На обоих спектрах видны первые и вторые порядки Si-Ge. В процессе синтеза фуллерен не сохраняется, т.к. на спектре нет основных линий, соответствующих линиям фуллерена Видны широкие полосы, соответствующие D и G пикам графита, которые свидетельствуют, что фуллерен перешел в аморфный углерод. Однако при этом на спектрах КРС не видно четких линий SiC, которые видны при рентгенофазовом анализе, что, скорее всего, обусловлено низким значением сечения рассеяния SiC и перекрытием спектра SiC (линии в районе 800 см$^{-1}$ [88]) вторым порядком основных линии Si-Ge сплава.

Таким образом, при модификации фуллереном кремний-содержащих материалом фуллрен не сохраняется , а переходит в аморфный углерод, также образуя химические связи с кремнием (Si). Процесс разрушения фуллерена происходит еще на стадии размола в планетарной мельнице, что также подтверждает данные рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. *Нанокомпозит на основе Si-Ge-B_4C*

На спектрах КРС полученных образцов термоэлектрического композита Si-Ge-B_4C линии, связанные с B_4C, не наблюдаются, поскольку сечение рассеяния карбида бора мало и его концентрация в образцах не высока. Поэтому основные линии B_4C (которые лежат в диапазонах 500 см$^{-1}$ и 900-1000 см$^{-1}$) не видны на фоне основных линий Si-Ge сплава и второго порядка. В результате спектр КРС Si-Ge-B_4C практически не отличается от спектра Si-Ge сплава (рисунок 25).

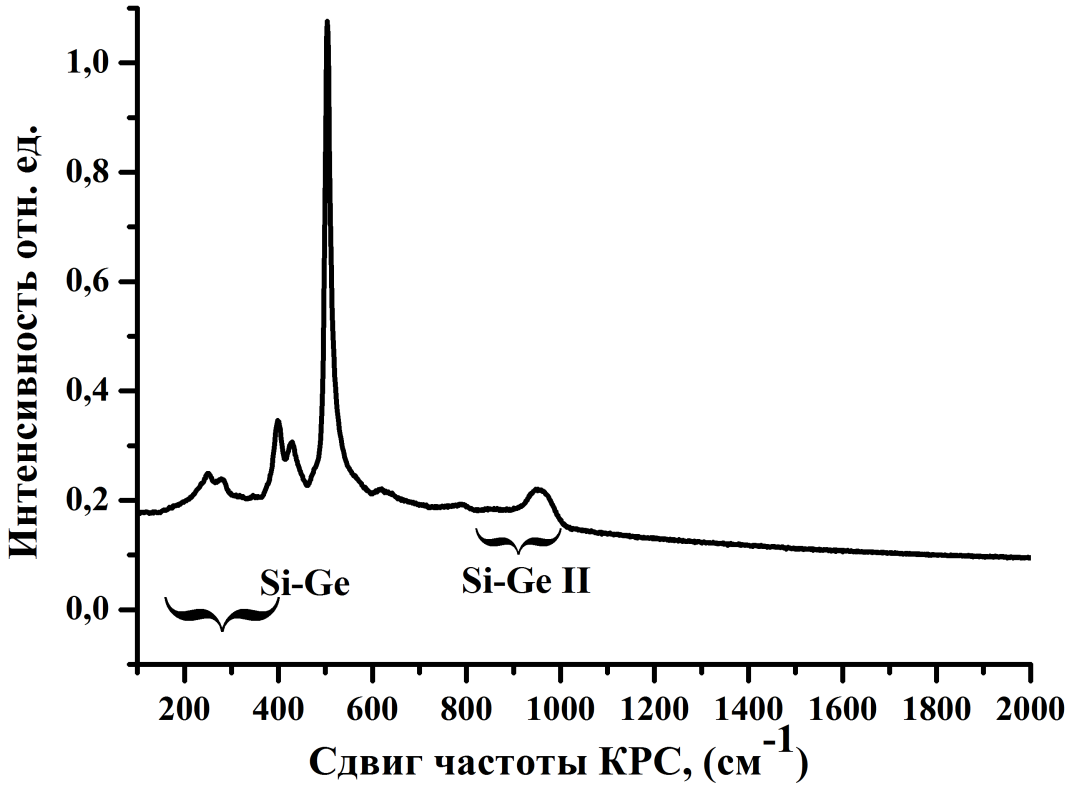


Рисунок 25 — Спектр КРС образцов Si-Ge-B_4C наноструктурированного композита. (содержание B_4C- 5 % об.) (длина возбуждающей линии лазера 514,5 нм).

3.1.4 Исследования ультразвуковыми методами внутренней микроструктуры и упругих характеристик композитного материала на основе Si и Ge.

Одним из эффективных методов исследования дефектов, неоднородностей и упругих свойств полученных образцов композитного материала на основе Si и Ge является ультразвуковой метод, который основан на анализе отражений, скорости распространения и поглощения ультразвуковых волн, распространяющихся в объекте [78; 79].

Модули упругости определяются из соответствующих значений скоростей продольных и сдвиговых ультразвуковых волн и плотности образцов.

Для исследования неоднородностей и дефектов структуры полученных образцов композитного материала на основе Si и Ge использовался метод ультразвуковой микроскопии. При ультразвуковом исследовании дефектом считается область, на границе которой наблюдается скачок модулей упругости материала и от которой происходит отражение импульса ультразвуковой волны. Такой областью может быть не только трещина или пора, но и некая протяженная граница, на которой возникли значительные упругие растягивающие напряжения (например, поверхность агломерата).

На изображениях, полученных с ультразвукового микроскопа при сканировании при сканировании УЗ лучом по поверхности образца (рисунок 26)„ наблюдались отражения ультразвукового импульса из внутренней области, идентифицированые как рассеяние на включениях. Сканы отражений от верхней и нижней («дна») поверхности образца не параллельны (особенно выражено это на рисунок 26 а) и в)), откуда следует, что термоэлектрический композит Si-Ge-B_4C является упруго-неоднородным.

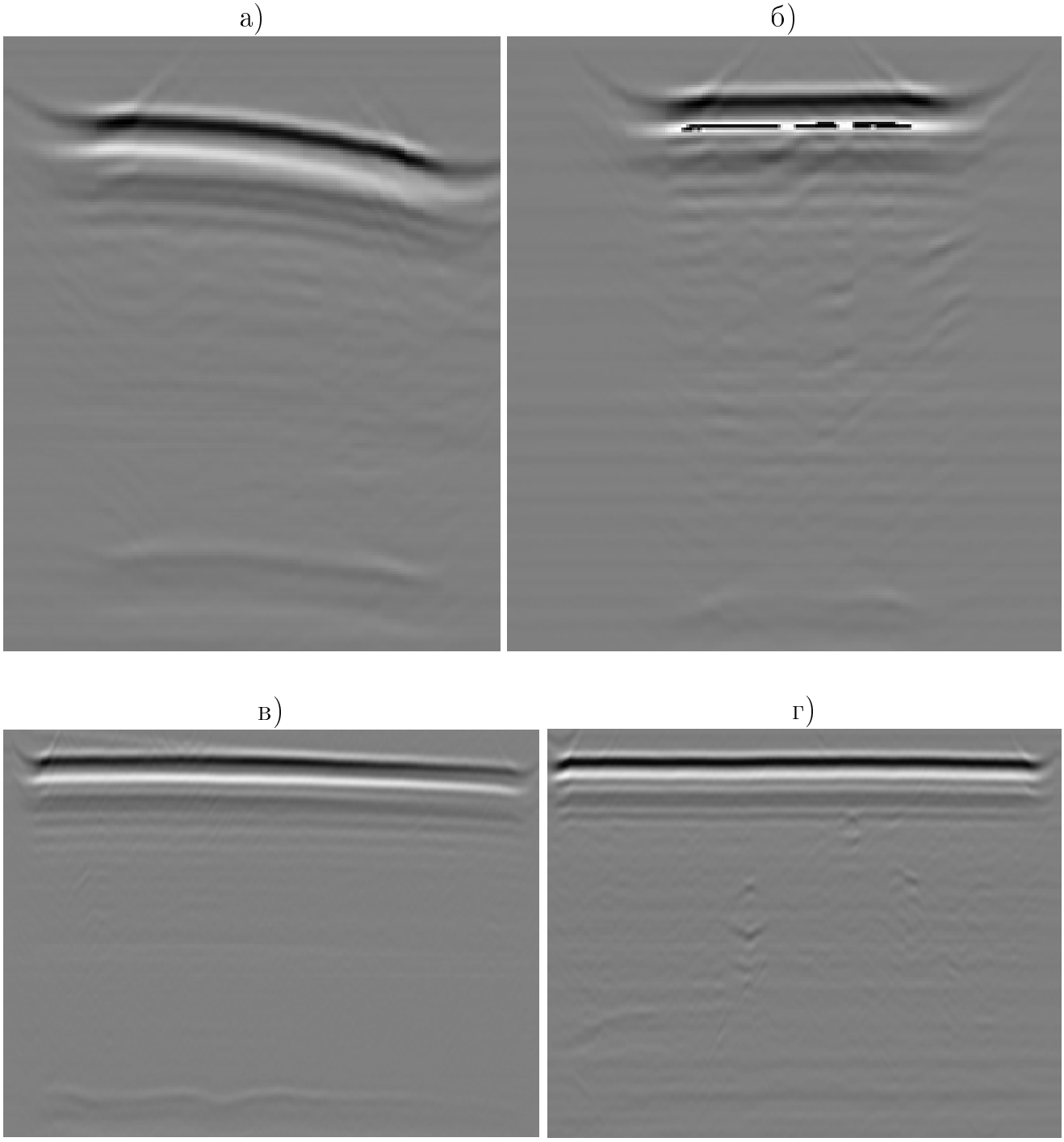


Рисунок 26 — Изображения, сделанные с помощью сканирующего ультразвукового микроскопа в разных плоскостях образца.
а), б), в) срезы сделанные в разных проекциях образца Si-Ge-B_4C
г) продольный срез образца Si-Ge-B_4C с концентрацией кабида бора 1 об. %.
На снимке выраженные неоднородности по плотности.

3.2 Исследования транспортных свойств полученных композитных материалов

3.2.1 Теплопроводность наноструктурированных образцов

Для исследования модификации теплопроводности за счет наноструктурирования и внесения нанодобавок в термоэлектрический композит был проведен ряд экспериментов. Теплопроводность термоэлектрических нанокомпозитов измерялась методами, описанными выше, для различных ТЕ наноматериалов в зависимости от концентрации модифицирующих добавок.

Наноструктурирование существенно уменьшает теплопроводость. Однако нанодобавки, внесенные в нанокомпозит, дополнительно снижают теплопроводность нанокомпозита за счет нескольких механизмов: эффект блокирования фононов из-за уменьшения размера зерна, а также дополнительного рассеяние фононов на границах „ТЕ-нанодобавка“. Кроме того, нанодобавки увеличивают эффективность размола композита в планетарной мельнице, т.е. влияют на оба механизма изменения теплопроводности.

Примером материала, увеличивающим эффективность размола, является фуллерен. C_{60}, в отличие от графита, является молекулярным кристаллом со слабым взаимодействием [89] по всем направлениям, что позволяет сравнительно легко разбить его на отдельные молекулы, а высокая электроотрицательность позволяет молекулам фуллерена легко абсорбироваться на поверхности полупроводника За счет этих свойств фуллерен равномерно распределяется на поверхностях наночастиц [90]. Эта особенность, во-первых, уменьшает агломерацию материала в процессе размола и, во-вторых, подавляет рекристаллизацию материала в процессе спекания композита. Так, наноструктурирование в образцах нанокомпозита на основе Ge снижает теплопроводность с 60 Вт/м*К

до 8-9 Вт/м*К и в композите на основе $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ с 6-7 Вт/м*К [63] до 2 Вт/м*К (данные представлены для образцов со средним размером зерен 20-30 нм).

Чтобы оценить анизотропию образцов при измерении теплопроводности, использовался прием, описанный в работе [91]. Из образца вырезался образец размером 10x10x2,5 мм^3, который был нарезан на отдельные брусочки размером 10x2,5x2 мм. При измерении температуропроводности бруски ориентировали в двух направлениях, чтобы получить квадратный образец размером 10x10 мм. Это позволило определить температуропроводность вдоль и поперек направления прессования и, с учетом измерений плотности и теплоемкости, определить теплопроводность образца в разных направлениях. В результате проведенных исследований установлено, что во всех нанофрагментированных образцах, полученных в настоящей работе отсутствует анизотропия теплопроводности.

Нанокомпозит на основе Ge

На рисунке 27 представлены данные по теплопроводности для нанокомпозтита на основе Ge в зависимости от концентрации C_{60}. В наноструктурированных образцах теплопроводность на порядок ниже, чем в исходном монокристалле германия (около 58-60 Вт/м*К).

Это обусловлено эффектом блокирования фононных мод, который был подробно описан в первой главе. Как видно из рисунка, добавление фуллерена дополнительно способствует снижению теплопроводности за счет увеличения рассеяния фононов. Фуллерен создает дополнительные рассеивающие центры на границах нанокристаллов, что приводит к уменьшению теплопроводности при том же размере зерна.

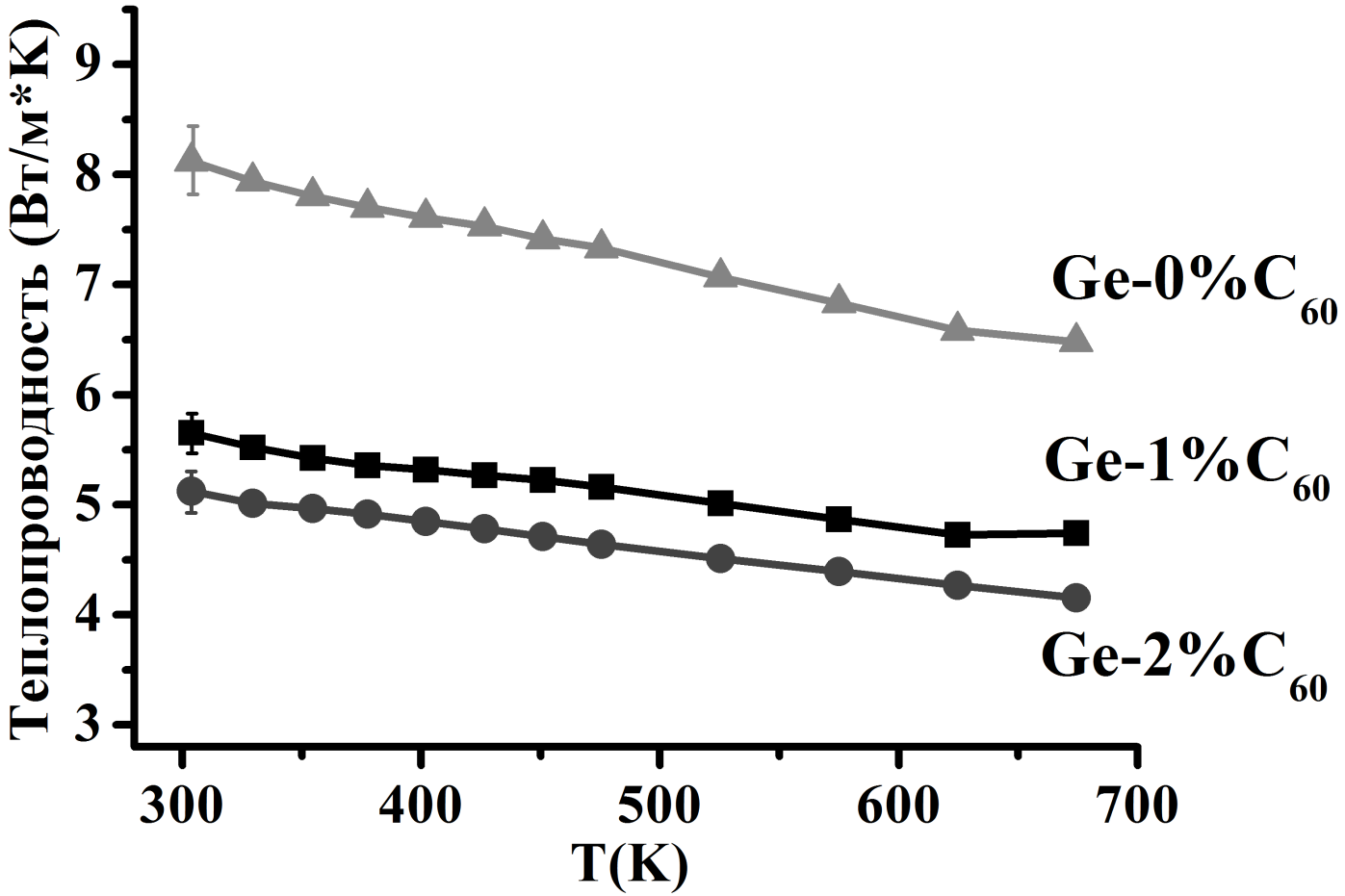


Рисунок 27 — Теплопроводность нанокомпозитов Ge-C_{60}. ▲ - теплопроводность нанокомпозита Ge-0 $\%C_{60}$, ■ - теплопроводность нанокомпозита Ge-1 $\%C_{60}$, ● - нанокомпозит Ge-1 $\%C_{60}$ (средний размер кристаллита 30 нм). Абсолютная погрешность измерений составляет 3 %.

Нанокомпозит на основе Si-Ge

На рисунке 28 представлены данные по теплопроводности для кремний-германиевого нанокомпозитного сплава, легированного бором. Верхний график соответствует образцам, содержащим модифицирующую добавку в качестве углерода, нижний - без содержания углерода. Как видно из графика, образцы, содержащие углерод, имеют теплопроводность выше, что, по-видимому, связано с тем, что углерод способствует лучшему спеканию нанокомпозита и уменьшению несвязанных границ. Кроме всего прочего, теплопроводность SiC довольно высока по сравнению с Si-Ge сплавом и внесение добавки с высокой теплопроводностью аддитивно изменяет удельную теплопроводность нанокомпозита.

Нанокомпозит на основе Si-Ge-B_4C

Теплопроводность нанокомпозита Si-Ge-B_4C представлена на рисунке 29 Значение теплопроводности выше, чем в образцах Si-Ge без модифицируюших добавок, а также Si-Ge-C образцов. Причиной роста теплопроводности, как и в случае с Si-Ge-C нанокомпозитом, является лучшее спекание нанокомпозита и уменьшение доли несвязанных границ из-за углерода (углерод в составе B_4C), а также высокая теплопроводность исходного карбида бора B_4C по сравнению с Si-Ge сплавом и больший размер наночастиц B_4C.

Таким образом, эксперименты проведенные по наноструктурированию Ge и Si-Ge сплавов показали существенное различие в теплопроводности при модификации углеродными нанокластерами между карбидообразующими инекарбидообразующими материалами. В случае модификации фуллереном, как и вработах [12; 13] обеспечивается дополнительное рассеяние фононов и уменьшение теплопроводности. В случае модификации углеродом карбидообразующих материалов образуются дополнительные химические связь между зерном композита и углеродом.

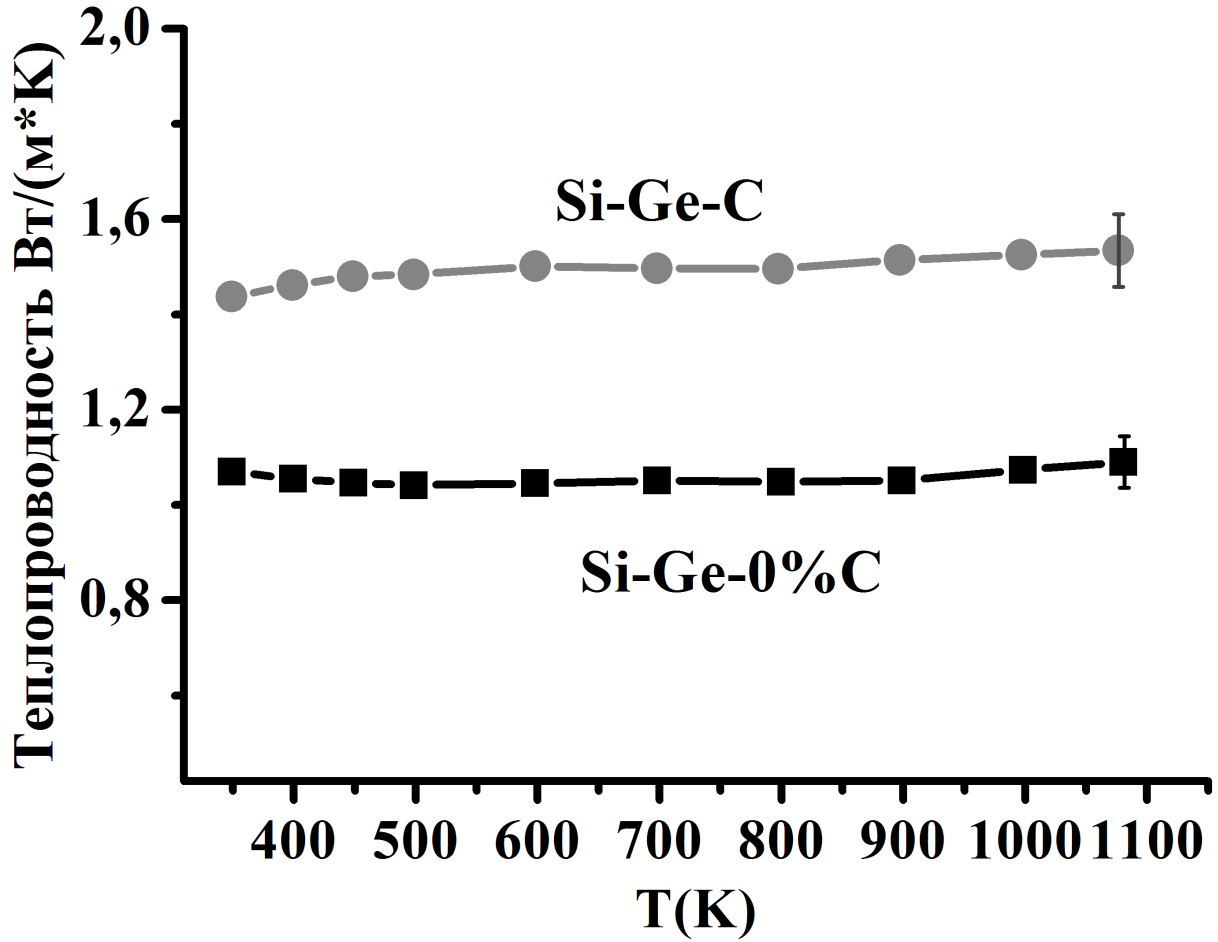


Рисунок 28 — Теплопроводность нанокомпозитов $Si\text{-}Ge\text{-}C_{60}$. ■ – теплопроводность нанокомпозита $Si\text{-}Ge$ без содержания углерода. • – средняя величина теплопроводности для нанокомпозитов $Si\text{-}Ge\text{-}C$ с различным содерданием углерода от 1 до 9 об.% .(средний размер кристаллита 30 нм). Абсолютная погрешность измерений составляет 3 %.

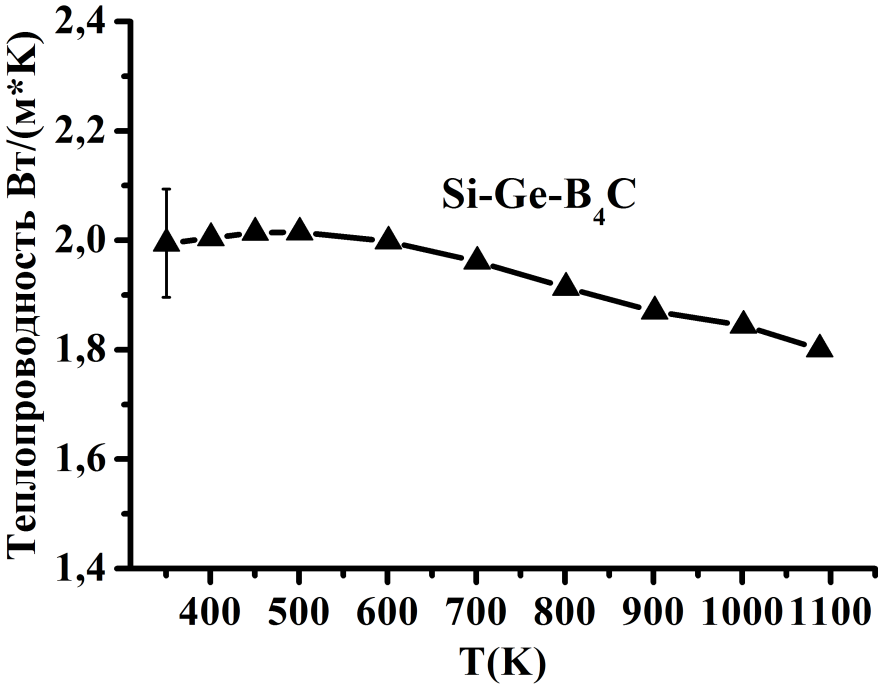


Рисунок 29 — Теплопроводность нанокомпозитов Si-Ge-B_4C (средний размер кристаллита 30 нм). Абсолютная погрешность измерений составляет 4 %.

Это приводит к уменьшению межзеренных пор и уплотнению композита, а также уменьшению рассеяния на границах с оборванными связями. Также, в случае модификации композита объемными частицам материала другой фазы теплопроводность стоит рассматривать как аддитивную величину теплопроводности всех компонентов состава.

3.2.2 Температурные зависимости проводимости, коэффициента Зеебека и ZT

Для исследования электронных транспортных свойств, а также измерения термоэлектрической эффективности полученных композитов, были измерены электрическая проводимость и коэффициент Зеебека в зависимости от температуры на установке Linsies LSR-3.

Нанокомпозит на основе Ge

Были проведены эксперименты с наноструктурированными образцами Ge: нелегированного, модифицированного C_{60}, легированного бором, а также исходного монокристалла германия n- и p- типа. На рисунках 30 и 31 показаны зависимости коэффициента Зеебека от температуры для Ge в различных модификациях.

На графике по знаку коэффициента Зеебека видно, что при наноструктурировании Ge нанокомпозит становится полупроводником p- типа независимо от типа проводимости исходного Ge (как n-, так и p- типа). Аналогичный эффект отмечался ранее в работах [14;15]. Зависимость коэффициента Зеебека для образцов монокристалличекого низколегированного Ge описывается классической моделью, где полупроводник с ростом температуры стремиться к уровню с собственной проводимостью [92; 93]. В случае низколегированного полупроводника коэффициент Зеебека описывается формулой (12) [94; 95] и в случае высоких температур формула имеет вид (13) [24]. Экспериментально подобное поведение было показано в работах [92; 93] на примере кремния и германия.

$$S = \frac{k_b}{q}(r + \frac{5}{2} + \frac{E - \varepsilon_F}{k_b T}) = \frac{k_b}{q}(r + \frac{5}{2} + ln(\frac{2(2\pi m k_b T)^{3/2}}{n\hbar^3})) \tag{12}$$

$$S = \frac{E - \varepsilon_F}{qT} \tag{13}$$

здесь r – коэффициент релаксации, m^* - -эффективная масса.

Поведение коэффициента Зеебека микрокристаллического композита аналогично исходным монокристаллическим образцам, однако со смещением в сторону больших температур, как если бы исходный материал был сильнее легирован.

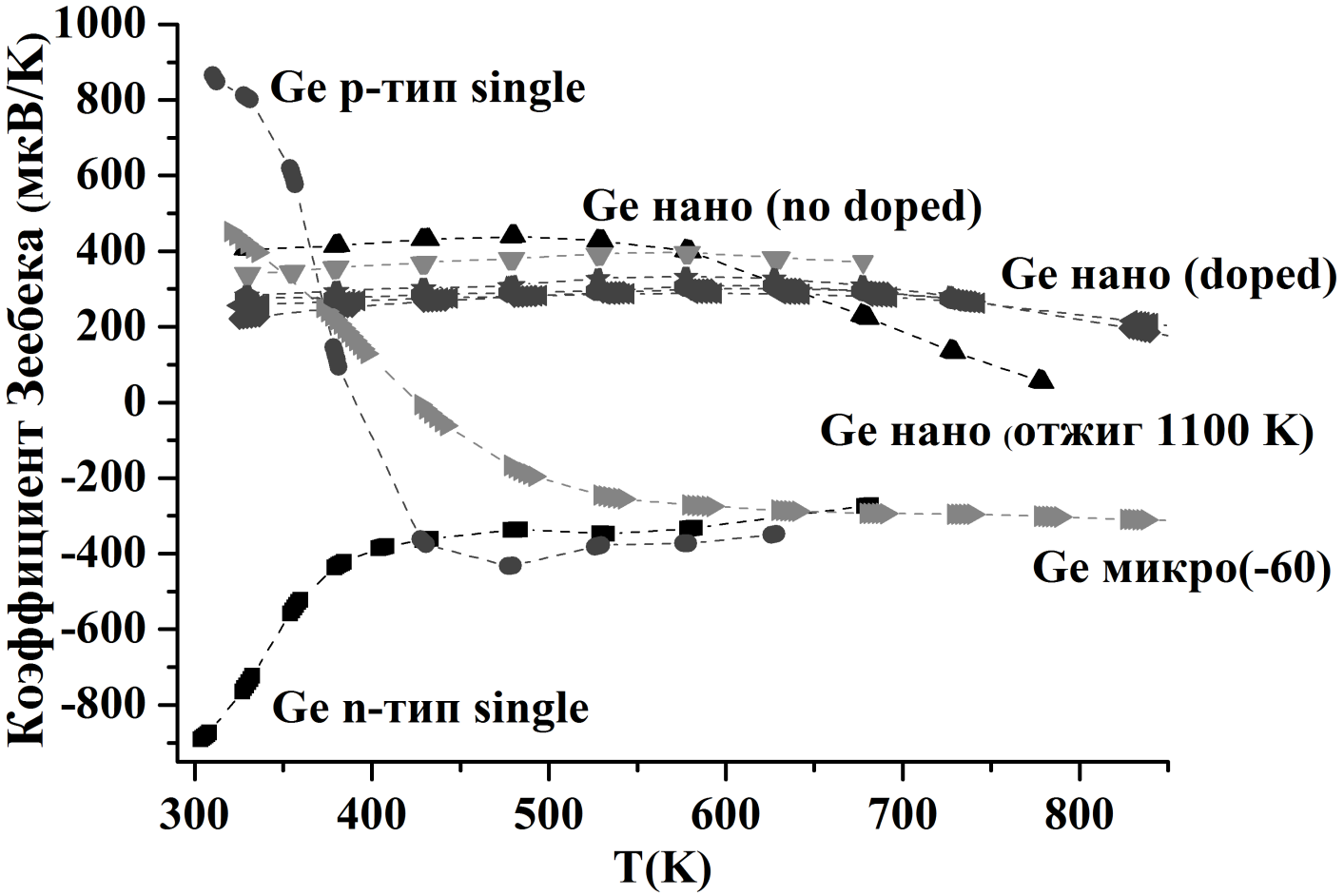


Рисунок 30 — Зависимости коэффициента Зеебека материалов на основе *Ge* от температуры. *Ge* в различных модификациях: монокристаллический ● - p- и ■ - n- типа - **single**, ► - микрокристаллический композит, с размерами кристаллитов менее 60 мкм - **micro(-60)**, (◄,★) - наноструктурированный допированный - (**doped**) и ▼ - недопированный - (**no doped**), а также перекристаллизованный после высокотепмпературного отжига - (**annealed**);

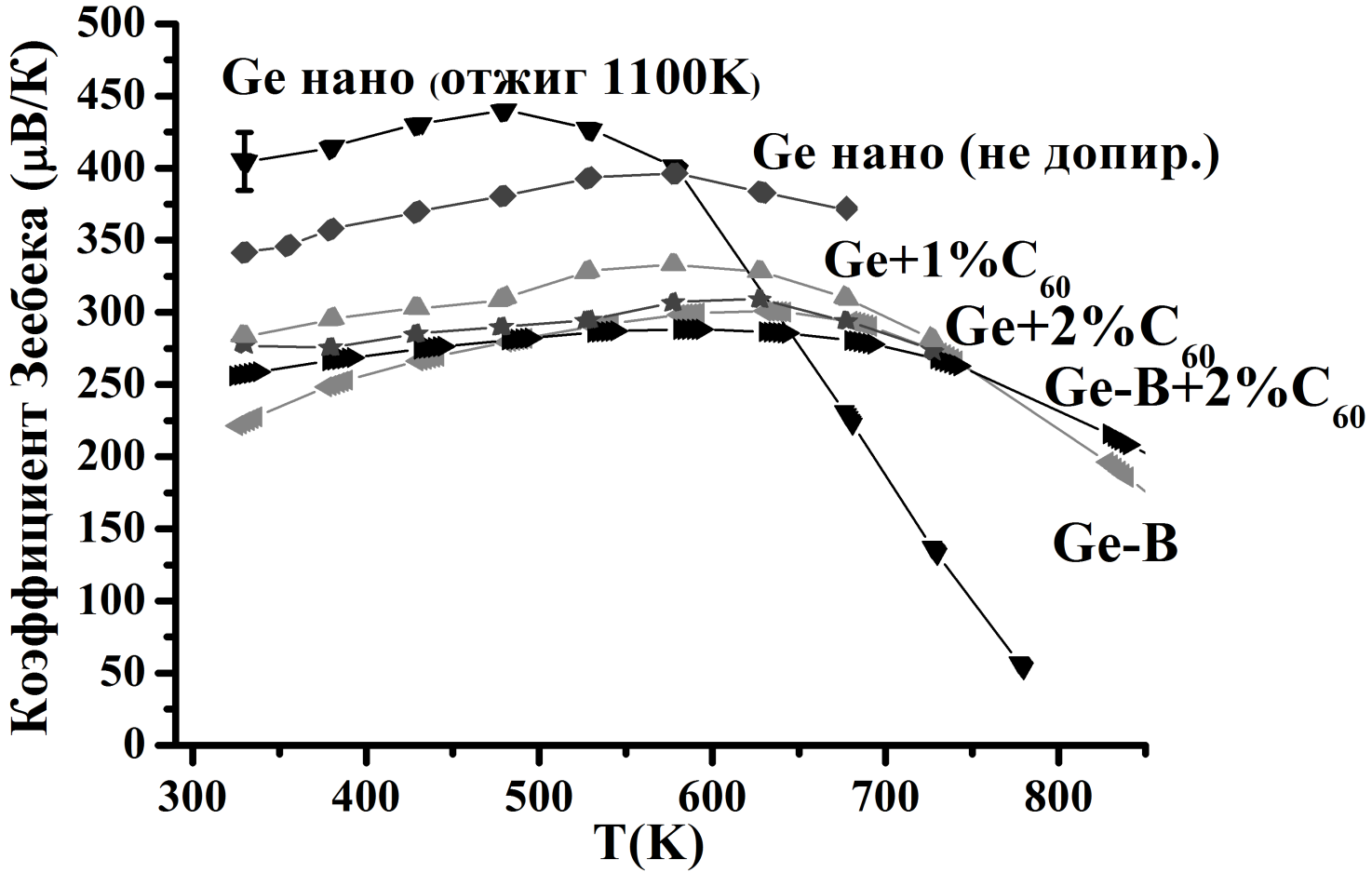


Рисунок 31 — Зависимости коэффициента Зеебека материалов на основе Ge от температуры. Ge в различных модификациях: нанокомпозит Ge-C_{60} (♦ - нелегированный, ◄ - легированный бором, ► - легированный бором и модифицированный C_{60}, ▲,★ - модифицированный C_{60} и ▼ - подверженный рекристаллизации, цифры означают вес. % добавленного при синтезе образцов C_{60}). Абсолютная погрешность измерений составляет 5 %.

Общей характерной особенностью наноструктурированных образцов является то, что для них наблюдается увеличение температурной области максимума коэффициента Зеебека, что является важным для практических применений термоэлектрических материалов.

Коэффициент Зеебека Ge, легированного бором и Ge, модифицированного C_{60}, ведет себя одинаково в пределах ошибки измерений, что указывает на схожие механизмы влияния на энергетическую структуру полупроводника как при легировании, так и при модификации наночастицами.

Высокотемпературный отжиг (1100 K) наноструктурированного образца приводит к рекристаллизации структуры нанокомпоизита и смещение максимума коэффициента Зеебека в сторону низких температур.

Проводимость образцов наноструктурированого композита на основе Ge представлена на рисунке 32. Проводимость образцов наноструктурированных и легированных бором выше чем проводимость образцов с фуллереном в качестве модифицирующей добавки. В образцах с большим содержанием фуллерена проводимость при комнатной температуре ниже, однако с ростом температуры проводимость растет быстрее, чем в образцах без фуллерена, что говорит о влиянии фуллерена на электропроводность. Также этот эффект был описан в работах автора [14; 15].

Важно отметить, что наноструктурирование оказывает качественно такое же влияние на проводимость чистого Ge, как и легирование бором или фуллереном: увеличение проводимости на 5 порядков (для сравнения, электропроводность нелегированного монокристалла Ge 10^{-5} $Ом^{-1}*м^{-1}$).

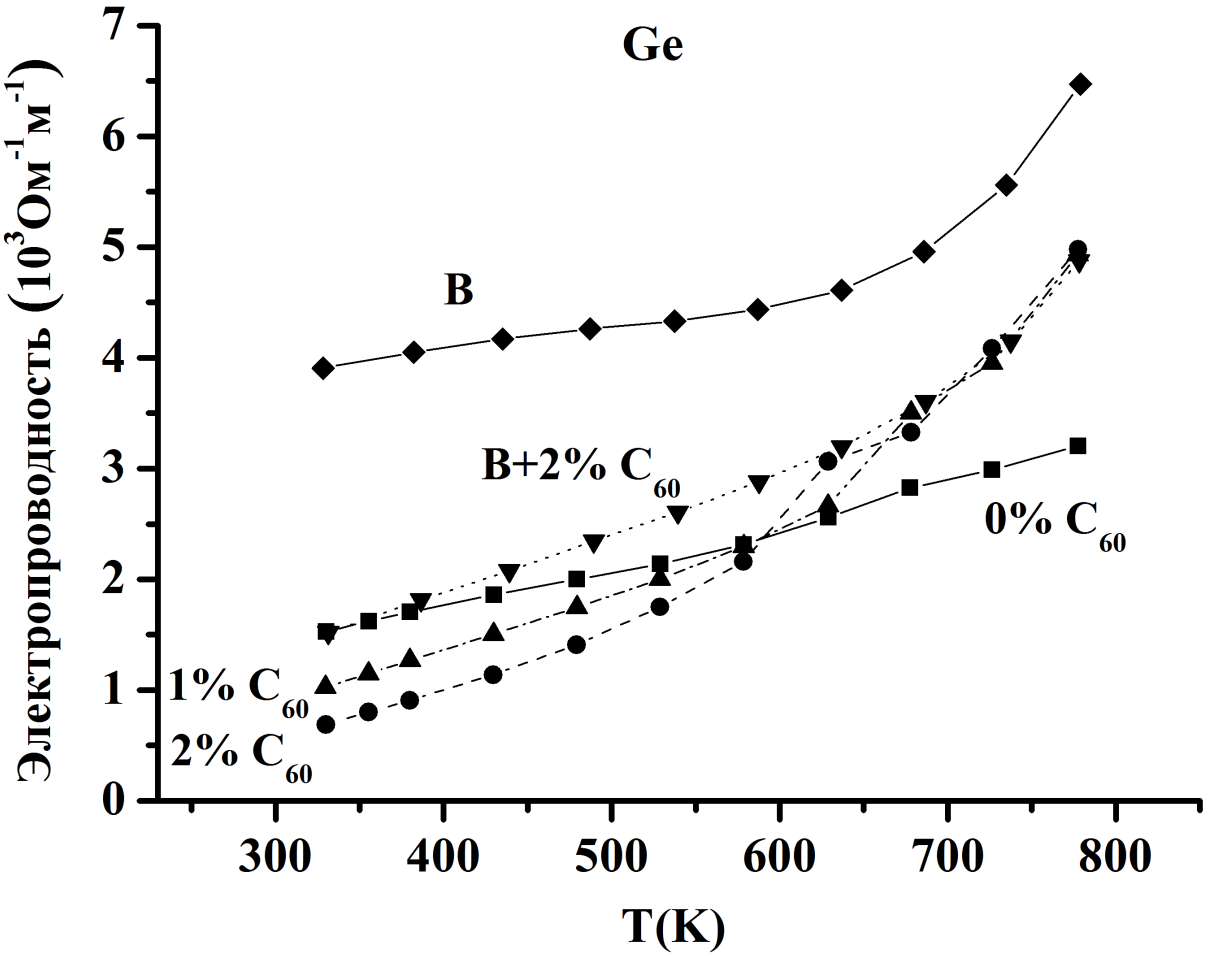


Рисунок 32 — Зависимость электропроводности образцов Ge-C_{60} от температуры. ■ - Ge без содержания углерода, ▲ - Ge-1 %C_{60}, ● - Ge-2 %C_{60}, ♦ - легированный бором, ▼ - легированный бором и модифицированный фуллереном C_{60}. Цифры означают вес. % добавленного при синтезе образцов C_{60}. Абсолютная погрешность измерений менее 1 %.

Данный эффект модулирования проводимости был ранее описан в работах автора [14; 15] и интерпретирован на основе модели, предложенной в работах [30–37], где изменение транспортных свойств объясняется наличием неравновесных дефектных вакансий на границах зерен нанокристаллов [2]. Наличие дефектов приводит к изменению уровня Ферми (смещение к валентной зоне), что приводит к общей тенденции роста концентрации носителей заряда.

Нанокомпозит на основе Si-Ge

Зависимость коэффициента Зеебека Si-Ge-(B)-C композита от температуры показана на рисунок 33. Абсолютное значение коэффициента Зеебека для наноструктурированного ТЕ материала выше, чем для материала, используемого для РИТЕГ-ов (радиоизотопного термоэлектрического генератора.) на основе поликристаллических легированных полупроводниковой $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ систем на 30 % (данные взяты из работ [24; 57]). Столь высокое значение коэффициента Зеебека обусловлено изменением плотности состояний (формула 3) за счет внедрения дефектов путем наноструктурирования и включения нанодобавок второй фазы, а также квантово-размерными эффектами [22; 35–37; 53; 54].

Зависимость электропроводности образцов Si-Ge-(B)-C от температуры представлена на рисунке 34. Поскольку электропроводность чистого нелегированного $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ на несколько порядков (при комнатной в 1000, при 1100 K в 10 раз) меньше, то в наших экспериментах рассматривались только образцы Si-Ge, легированного бором.

В образцах с 10 вес. % углерода (источником которого является добавленный при синтезе C_{60}) в Si-Ge-(B)-C нанокомпозите наблюдается эффект падения проводимости с ростом температуры, что характерно для полностью вырожденных полупроводников [94; 95].

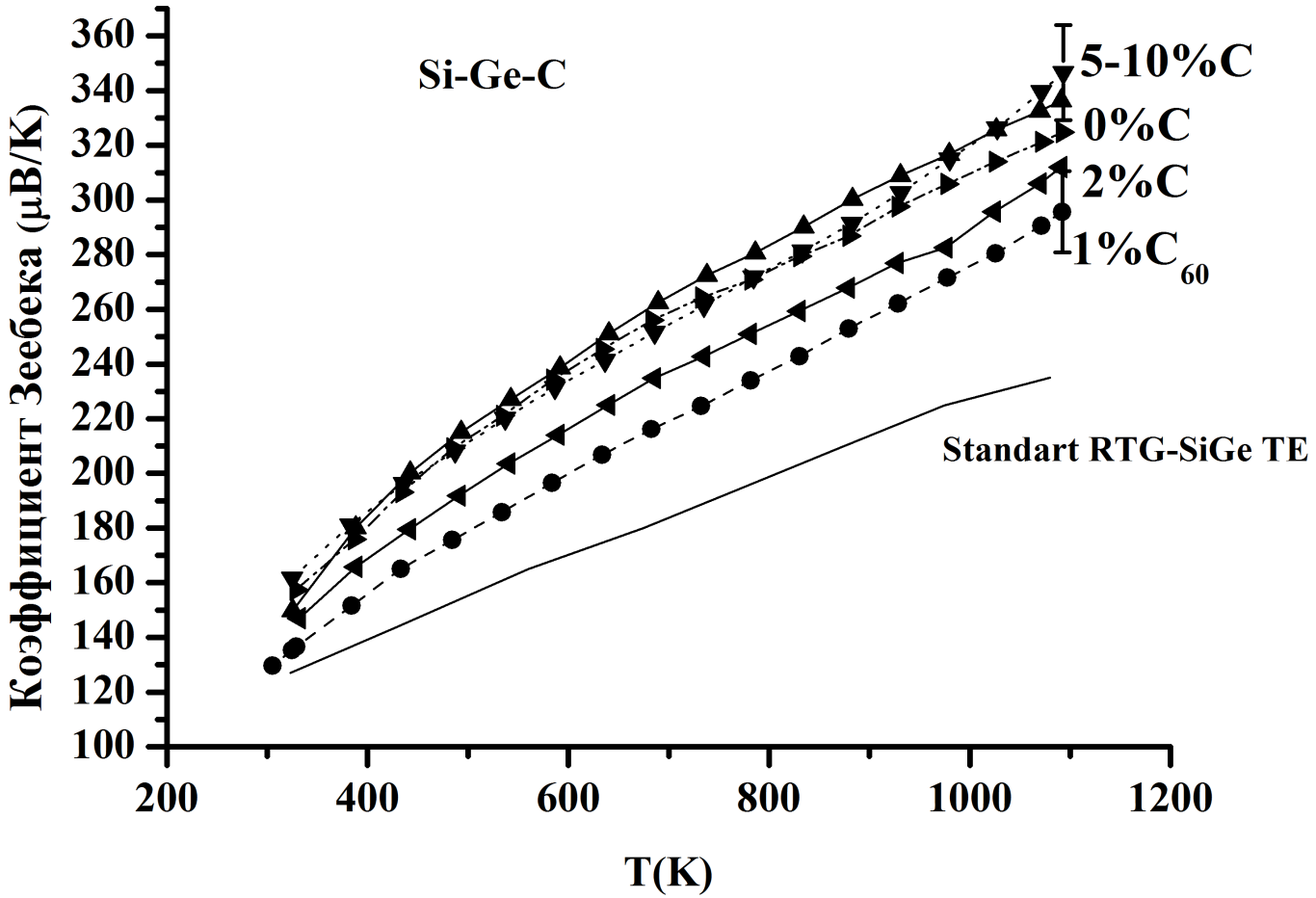


Рисунок 33 — Зависимость коэффициента Зеебека образцов *Si-Ge-(B)-C* от температуры. ▶ - *Si-Ge* без содержания углерода, ● - *Si-Ge*-1 %C_{60}, ◀ - *Si-Ge*-2 %C_{60}, ▼, ▲ - *Si-Ge*-5-10 %C_{60}. Цифры означают вес. % добавленного при синтезе образцов C_{60}. Цифры означают вес. % добавленного при синтезе образцов C_{60}. Для сравнения приведена зависимость для материала, используемого для РИТЕГ-ов [6;19] (**сплошная линия**). Абсолютная погрешность измерений составляет 5 %.

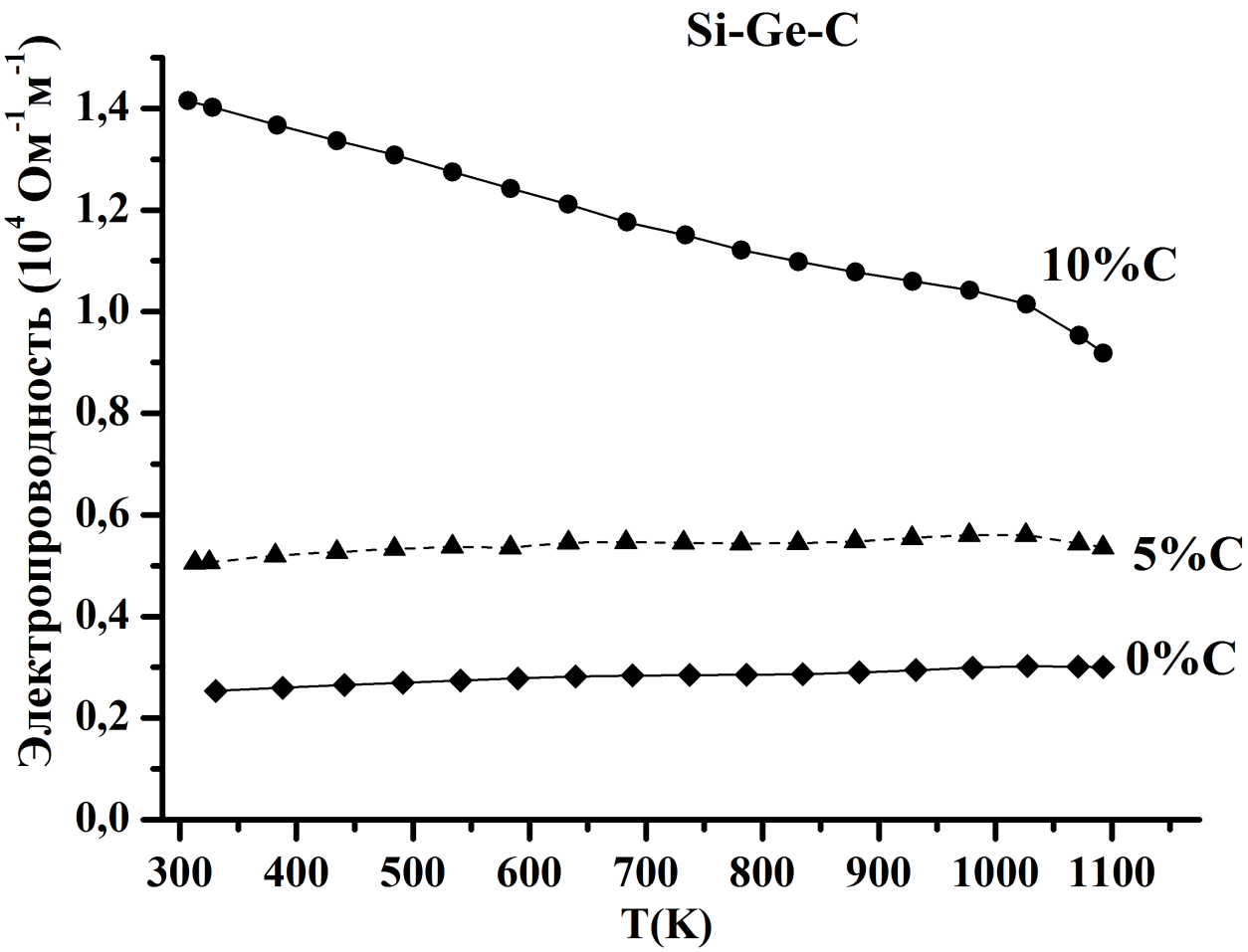


Рисунок 34 — Зависимость электропроводности образцов *Si-Ge-(B)-C* от температуры. ♦ - *Si-Ge* без содержания углерода, ▲ - *Si-Ge*-5 %C_{60}, ● - *Si-Ge*-10 %C_{60}. Цифры означают вес. % добавленного при синтезе образцов C_{60}. Абсолютная погрешность измерений менее 1 %.

Отмеченное выше различие в организации наноструктур Ge-C_{60} и Si-Ge-(B)-C (C_{60}, расположенный по границам зерен в первом случае и включения 1-5 нм зерен SiC во втором) оказывает качественно разное воздействие не только на теплопроводность образцов, но и на электропроводность.

На рисунке 35 приведена зависимость термоэлектрической эффективности ZT наноструктурированного Si-Ge-(B)-C от температуры.

На графике хорошо заметно влияние нановключений второй фазы SiC. В данном случае изменение транспортных свойств наноструктурированного термоэлектрика вызвано в первую очередь граничными эффектами. Вероятно, на границах полупроводникового материала возникают дополнительные поверхностные состояния, что увеличивает число носителей заряда, тем самым увеличивая проводимость материала. Это предположение косвенно подтверждается характером изменения коэффициента Зеебека [64].

На графике хорошо заметно влияние нановключений второй фазы SiC. В данном случае изменение транспортных свойств наноструктурированного термоэлектрика вызвано в первую очередь граничными эффектами. Вероятно, на границах полупроводникового материала возникают дополнительные поверхностные состояния, что увеличивает число носителей заряда, тем самым увеличивая проводимость материала. Это предположение косвенно подтверждается характером изменения коэффициента Зеебека [64].

Как показывают полученные результаты, по сравнению с исходным наноструктурированым материалом, модификация образцов позволяет увеличить ZT в 1,5 - 2 раза. С другой стороны, возможность изменения проводимости материала независимо от коэффициента Зеебека может позволить оптимизировать состав и концентрацию легирующих примесей для увеличения термоэлектрической эффективности.

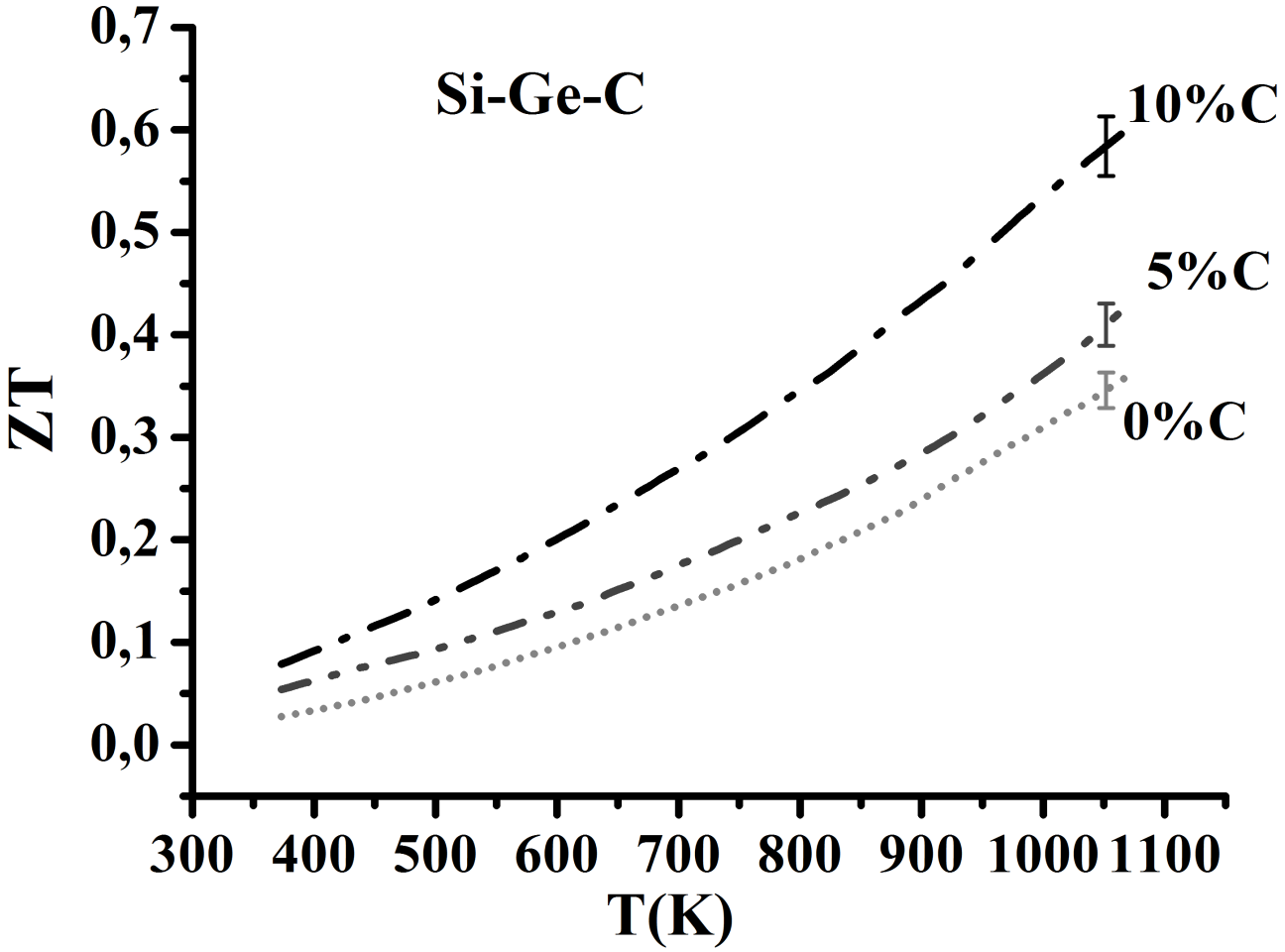


Рисунок 35 — Зависимость ZT от температуры *Si-Ge* нанокомпозита с различными концентрациями углерода. Абсолютная погрешность составляет 5 %.

Важно отметить, что для наноструктурированного Si-Ge-(B) без добавления углерода не были достигнуты высокие значения ZT=1 при температурах ниже 1100 K, как в работах [57; 96]. Это, возможно, связано с меньшим размером зерна в наших образцах, что существенно влияет на транспортные свойства термоэлектриков, в частности, уменьшая подвижность зарядов. При этом не исключено, что высокие значения ZT находятся в области более высоких температур (максимум на рисунке 35 не достигнут).

Нанокомпозит на основе Si-Ge-B_4C

На рисунке 36 приведена зависимость термоэлектрической эффективности ZT наноструктурированного Si-Ge-B_4C от температуры. Абсолютное значение коэффициента Зеебека для наноструктурированного ТЕ материала в среднем на 10 % ниже, чем в образцах, содержащих углерод (см. рисунок 33).

Зависимость проводимости от температуры приведена на рисунке 37. Нановключения B_4C обладают характерным влиянием на проводимость нанокомпозитного материала. В образцах как с низким (0,5 %), так и с высоким (5 %) содержанием B_4C проводимость значительно выше исходного материала и обладает „металлическим“ типом поведения (уменьшение проводимости с ростом температуры), характерным для вырожденных полупроводников [94; 95]. Этот эффект наблюдается как в образцах, приготовленных с легирующей добавкой (бор), так и из высокоомного нелегированого сплава. Однако в образцах с содержанием 1 % B_4C и выше наблюдается довольно сильный разброс (до 20 %) по проводимости, связанный, скорее всего, с неоднородностью нанокомпозитного состава (на рисунке 37 приведены средние значения).

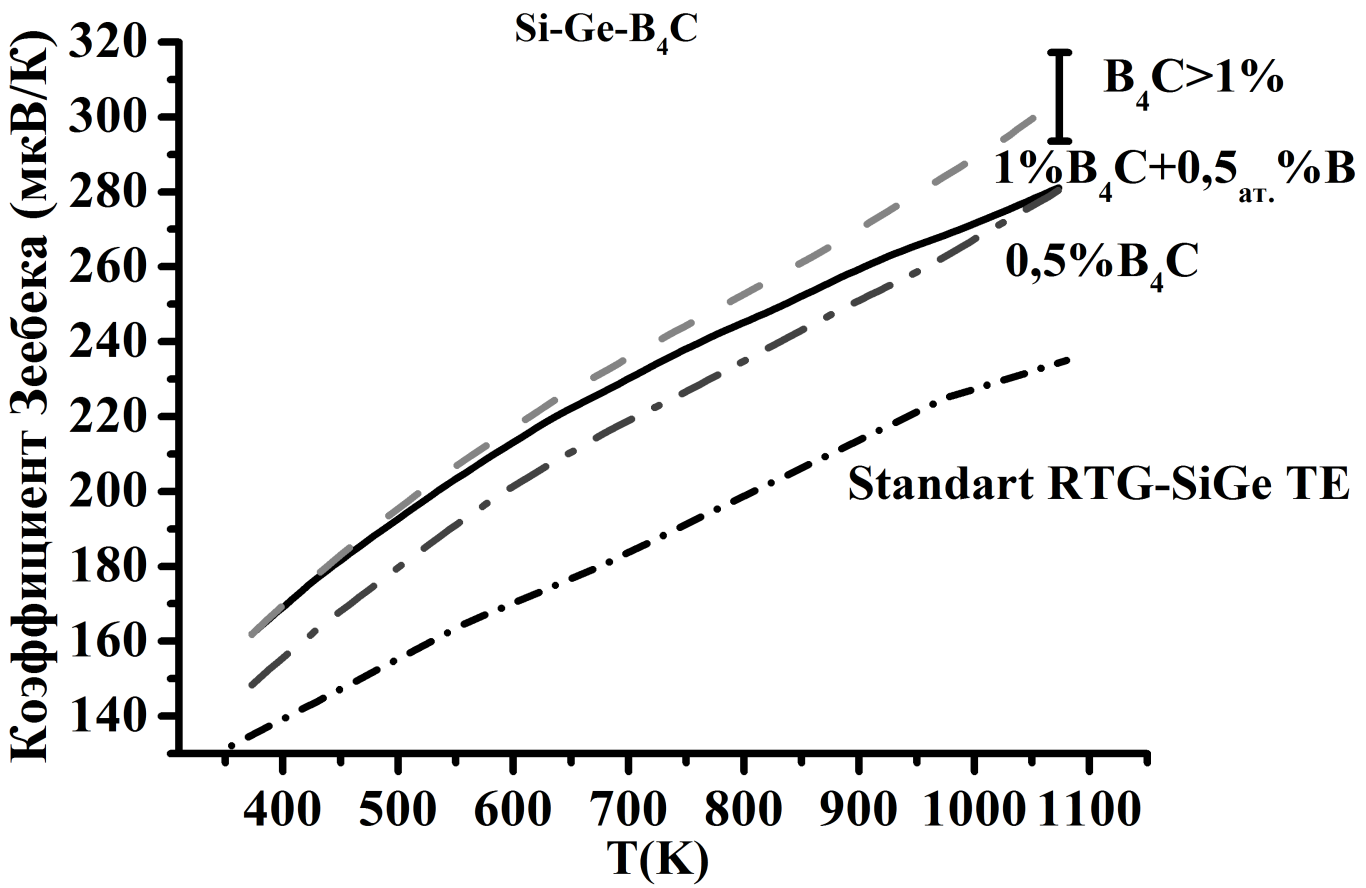


Рисунок 36 — Зависимость коэффициента Зеебека образцов Si-Ge-B_4C от температуры. Цифры означают вес. % добавленного при синтезе образцов B_4C и бора. Абсолютная погрешность составляет 5 %.

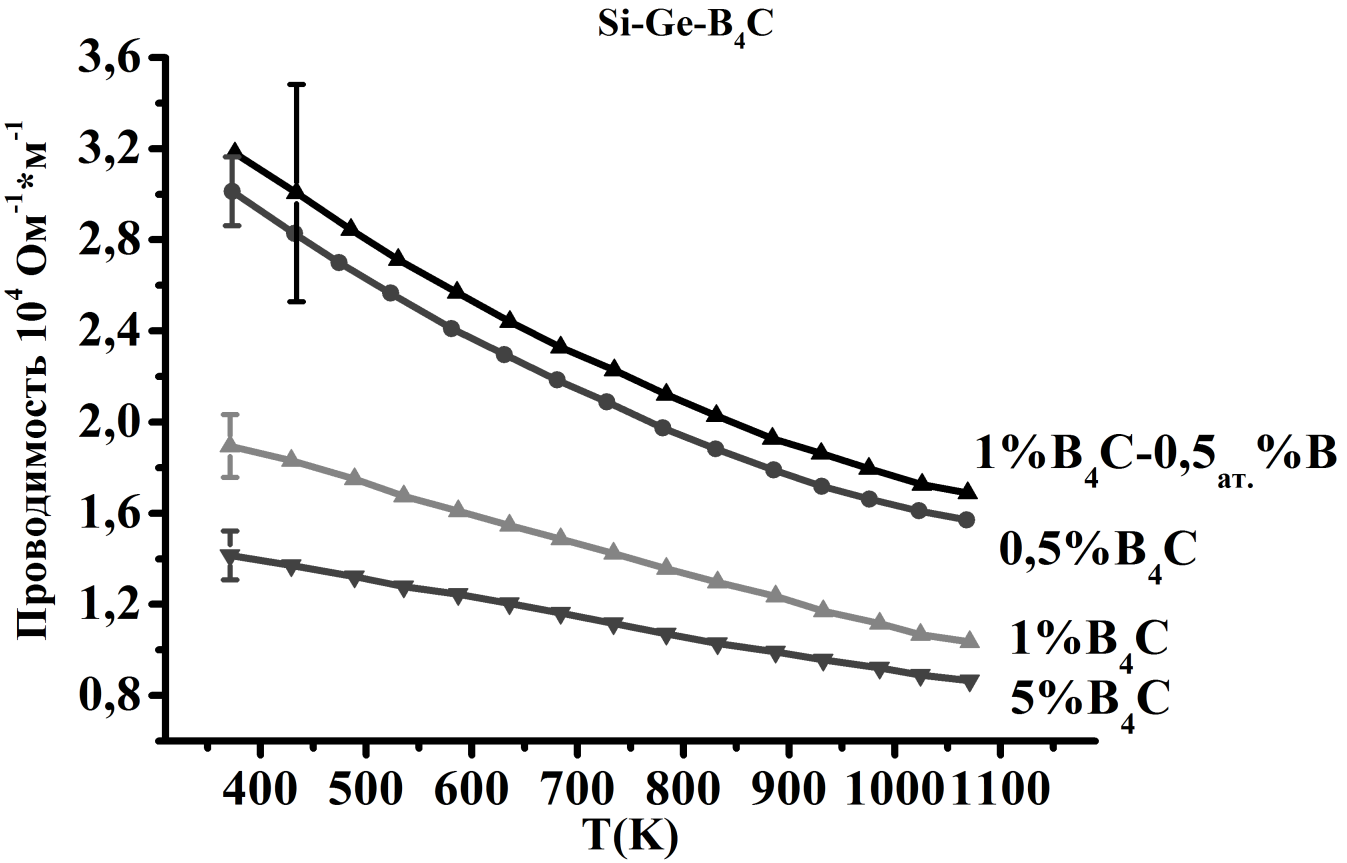


Рисунок 37 — Зависимость электрической проводимости образцов Si-Ge-B_4C от температуры. Цифры означают вес. % добавленного при синтезе образцов B_4C и бора. Абсолютная погрешность измерений менее 1 %.

На рисунке 38 представлена зависимость удельного сопротивления от температуры при низких температурах (до 2 К). Падение сопротивления с падением температуры происходит во всем диапазоне температур, но в отличие от металлов сопротивление выходит на константу при 0 К. Что также подтверждает гипотезу, что мы имеем дело с вырожденным полупроводником, а не с металлическими включениями.

Для образцов на основе Si-Ge-B_4C были проведены исследования эффекта Холла для оценки концентрации носителей заряда. Измерения проводились на переменном токе 10 мА, в диапазоне поля от 0-9 кГс при температуре 300 К. Коэффициент Холла для образцов составил 0,05-0,06 см^3/Ом р-тип. Холловская подвижность 10-15 см^2/в*с. Исходя из этих данных проведем оценку концентрации носителей заряда. Воспользуемся моделью Друде для оценки длины свободного пробега:

$l =< \nu_f > \tau = \sqrt{\frac{2E_F}{2m_h}}\tau$, где τ – время релаксации, m_h – приведенная масса дырок,

$\tau = \mu\frac{m_h}{e} \approx 1{,}4 * 10^{-15}$ с, где μ – подвижность,

$p = -\frac{1}{eR_H} = 10^{20}$ см$^{-3}$, p – концентрация носителей, R_H – коэффициент Холла,

$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_h}(3\pi^2 p)^{3/2} \approx 0{,}4$ эВ, энергия ферми для дырок. ($E_F \gg kT$);

Тогда длинна свободного пробега $l \approx 1{,}1$ нм, $k_f l = 1{,}7 \sim 1$. Условие удовлетворяет критерию Иоффе-Ригеля [97]. (Значение приведенной массы взято из справочных данных для сплавов $Si_{1-x}Ge_x$ $m_h = (0{,}23 - 0{,}135x)m_e$ [63]). Данная оценка также поддтверждает применимость рассмотрения полученного материала как вырожденного полупроводника с концентрацией носителей порядка 10^{20} см$^{-3}$.

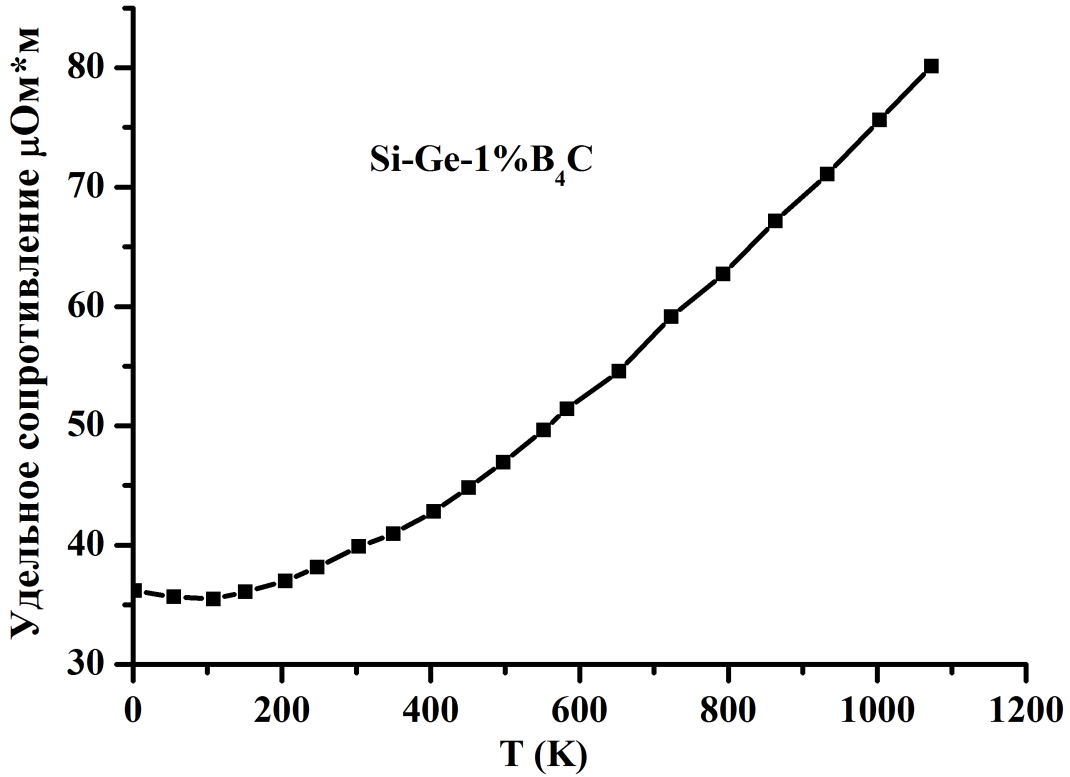


Рисунок 38 — Зависимость удельного сопротивления образцов *Si-Ge-B_4C* от температуры в диапазоне от 2 до 1100 K.

На рисунке 39 приведены рассчитанные данные термоэлектрической эффективности ZT для образцов Si-Ge-B_4C с разными весовыми концентрациями B_4C. Среднее значение ZT выше, чем у исходного наноструктурированного материала, однако ниже, чем у образцов Si-Ge-C, из-за большего значения теплопроводности в образцах Si-Ge-B_4C. Однако отдельные образцы имели достаточно высокую проводимость и их ZT достиг значения выше 1, как показано на рисунке 39. Что является рекордным значением для термоэлектрика, основанного на сплаве $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ p- типа [57]. Это обстоятельство показывает возможность достижения стабильных образцов TE материала с высоким значением ZT при дальнейшем подборе и оптимизации параметров концентрации легирующих добавок и модифицирующих нанодобавок второй фазы.

Во всех образцах наноструктурированных материалов наблюдается сдвиг максимума коэффициента Зеебека в сторону высоких температур. Как видно на рисунке 36, в диапазоне температур проведенных измерений точка перегиба не достигнута, и, хотя в образцах, модифицированных B_4C, проводимость убывает с ростом температуры, наблюдается рост термоэлектрической эффективности из-за квадратичной скорости роста коэффициента Зеебека (см. в формулу 1). Исходя из этого, максимум коэффициента термоэлектрической эффективности для данных образцов, возможно, не был достигнут. Однако это обстоятельство не влияет на объяснение обнаруженных эффектов и исследования в высокотемпературной области будут представлять интерес при разработке термоэлектрических модулей на основе полученных результатов, что выходит за рамки данной работы.

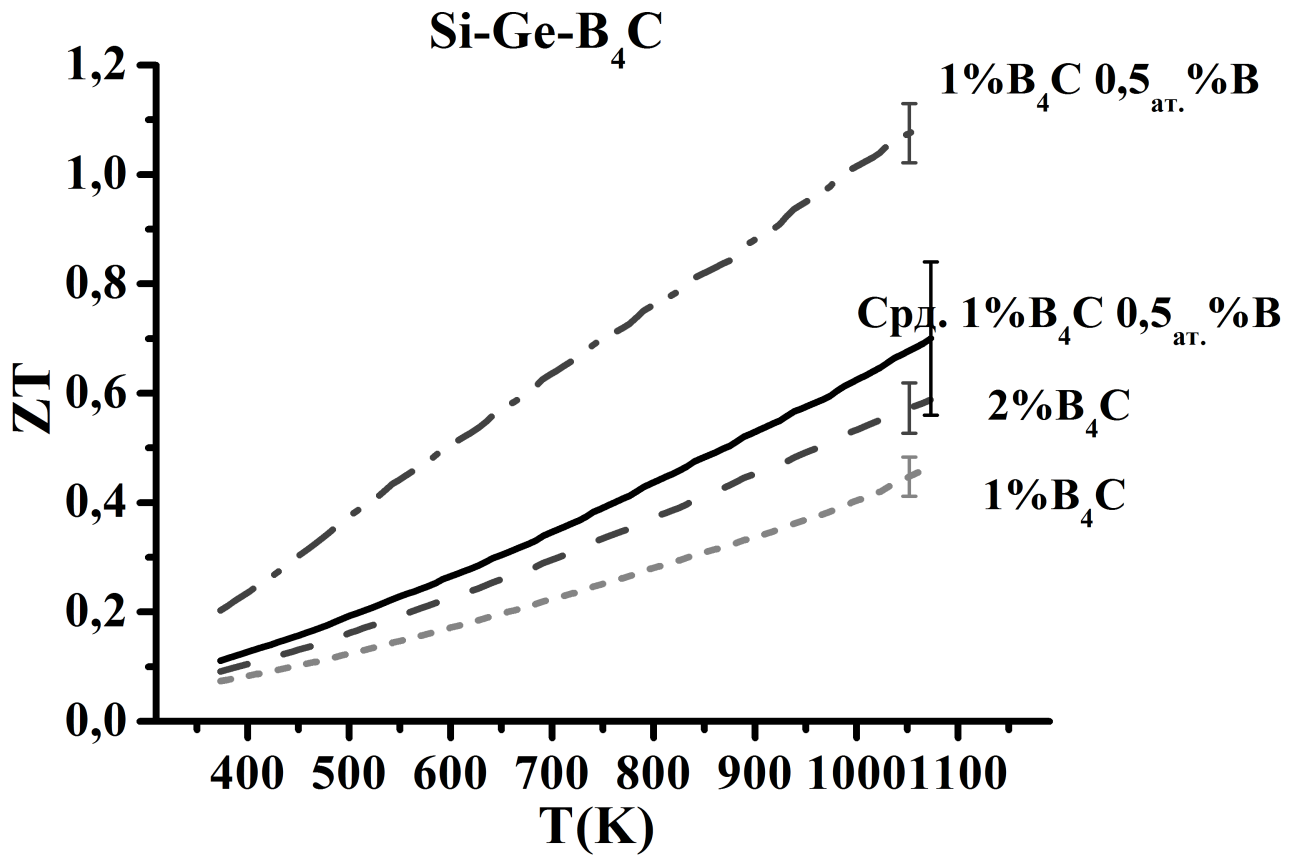


Рисунок 39 — Зависимость ZT от температуры *Si-Ge* нанокомпозита с различными концентрациями B_4C и легирующего бора.

Таким образом, в ходе исследования структурных свойств нанокомпозита установлено, что материал состоит из зерен, средний размер которых не превышает 20-30 нм. Данные электронной микроскопии показывают наличие множественных дефектов в зернах (двойникование, дислокации), а также на поверхности зерен (межфазные границы, оборванные связи на границах). Исследования, проведенные с помощью сканирующего ультразвукового дефектоскопа показали, что материал не имеет микротрещин, объемных пор. Исследования транспортных свойств материала позволили обнаружить эффекты изменения теплопроводности в результате наноструктурирования и модификации нановключениями второй фазы, изменение электропроводности и коэффициента Зеебека под влиянием модифицирующих добавок и наностуктурирования. В исследованных образцах обнаружено увеличение термоэлектрической эффективности ZT.

Глава 4. Обсуждение результатов работы

В ходе настоящей работы был создан новый класс материалов: объемный наноструктурированный высокотемпературный термоэлектрик на основе сплава Si иGe. Материал представляет из себя композит, состоящий из нанозерен термоэлектрического сплава, модифицированного нановключениями второй фазы, расположенных на границах зерен.

Проведенные в работе исследования структуры нанокомпозитных образцов на основе Ge и Si-Ge показали, что разработанная методика спекания образцов позволяет получить образцы со средним размером зерна 20-30 нм . Столь малый размер зерна уменьшает решеточную теплопроводность композита за счет эффекта блокирования фононов. Более того, при достижении размеров зерна менее 50 нм существенно проявляются квантовые эффекты , которые влияют на электронные транспортные свойства полупроводника. Нанодобавки позволяют подавить процесс рекристаллизации. Это было показано в работах [4; 5; 12–15]. В частности, работах автора [14; 15] было подробно изложено влияние рекристаллизации на транспортные свойства нанокомпозита на основе Ge. Сильная рекристаллизация нанокомпозита происходила при отжиге нанокомпозита Ge без нанодобавок при 800 °C, когда размер зерна нанокомпозита возрастал выше 80-100 нм. Однако при отжиге нанокомпозита, модифицированного фуллереном, даже при температурах выше стабильности фуллерена (700 °C) размер зерна нанокомпозита вырастал не более чем до 50 нм. Рекристаллизация нанокомпозита приводит к существенному изменению его транспортных свойств. Так, на рисунке 30 показано уменьшение коэффициента Зеебека образцов после рекристаллизации. Изменение свойств теплопроводности и проводимости нанокомпозита на основе Ge при рекристаллизации подробно показано в работах автора [14; 15].

Как показывают рентгенофазовые исследования и исследования, выполненные на электронном просвечивающем микроскопе, воспроизводимость наноструктурированных образцов, полученных в работе, достаточно высокая.

В ходе выполнения работы был обнаружен ряд интересных особенностей, указывающих непосредственным образом на то, что изменения транспортных свойств в наноструктурированных термоэлектрических материалах при наноструктурировании и модификации нановключениями второй фазы обусловлены дефектами структуры композита (дефекты структуры, межфазные границы).

4.1 Изменения фононных транспортных свойств

При исследовании зависимости фононных транспортных свойств были проведены эксперименты по созданию образцов из модельного нанофрагментированного материала, основанного на Ge, модифицированного фуллереном C_{60}. Образцы представляют полупроводниковый композит, состоящий из нанозерен Ge, модифицированного фуллереном, который расположен по границам зерен в виде слоев в несколько нанометров.

В этих образцах наблюдалось (рисунок 27) в соответствии с классическими работами [20; 57; 98–101], значительное снижение теплопроводности за счет эффекта блокирования фононов [24], а также снижение теплопроводности в образцах с увеличением концентрации C_{60}, что подтверждается и другими работами, в которых проводилась модификация композита при помощи фуллерена [12–15], в частности, в работах автора. Фуллерен, расположенный по границам зерен, препятствует рекристаллизации образца, а также увеличивает рассеяние фононов на границах.

В работе проводились исследования фононных транспортных свойств образцов наноструктурированного материала на основе Si-Ge, модифицированного

углеродом или B_4C. Образцы представляли из себя полупроводниковый композит на основе сплава $Si_{0,8}Ge_{0,2}$, состоящий из нанозерен сплава, по границам которых распределены наночастицы B_4C или SiC, и аморфным углеродным материалом (в случае модификации углеродом). Теплопроводность наноструктурированных образцов на основе Si-Ge также снижается из-за эффекта блокирования фононов, однако из-за невозможности сохранения фуллерена в композите (как показано выше: фуллерен переходит в SiC и аморфный углерод см. рисунок 19) теплопроводность образцов Si-Ge-C (как и в случае модификации карбидом бора) несколько выше, чем наноструктурированные образцы Si-Ge без добавок.

4.2 Изменения электронных транспортных свойств

В ходе измерений проводимости нанокомпозита на основе Ge бы обнаружен эффект изменения концентрации носителей заряда при наноструктурировании. Образцы нанокомпозитного Ge меняли тип проводимости с n-типа на p-тип (см. рисунок 30), что показано на графике измерения коэффициента Зеебека (коэффициент Зеебека меняет знак).

Изменение типа проводимости также было показано в экспериментах, где проводились измерение концентрации носителей заряда при помощи эффекта Холла в работах автора [14; 15]. Кроме того в этих работах были исследованы образцы „микрокристаллического“ композита, изготовленного из зерен не более 60 мкм. В этих образцах также обнаруживается эффект изменения концентрации носителей, но в меньшей степени. В этом „микрокристаллическом“ образце наблюдался дырочный тип проводимости, причем концентрация носителей заряда зависела от величины магнитного поля, что указывает на наличие обоих типов носителей заряда - и электронов, и дырок с преобладающей дырочной компонентой. В работе автора [14] при помощи программы QMSA (Quantitative

Mobility Spectra Analysis) LakeShore по методике, описанной в работах [102;103], был произведен оценочный расчет концентрации носителей заряда. Было получено, что концентрация носителей p-типа увеличивается до 10^{17-18}, в то время как в исходном монокристалле германия концентрация составляла 10^{14} для n-типа Ge, либо 10^{15} для p-типа. Эти изменения концентрации носителей и типа проводимости при наноструктурировании обусловлены наличием неравновесных дефектных вакансий на границах зерен полупроводника [2]. Наличие дефектов приводит к изменению уровня Ферми [35–37], аналогично механизму стабилизации [30–34] при радиационном легировании. Уровень E_{Fs} - энергии Ферми стабилизации для германия находится в валентной зоне полупроводника [35], и смещение уровня Ферми приводит к увеличению концентрации носителей p-типа [35–37]. Сравнение результатов для „микрокристаллического“ и наноструктурированных образцов показывает, что при увеличении концентрации границ (меньший размер зерна) эффект сильнее.

В данной работе при исследовании эффекта Зеебека было обнаружено, что наноструктурирование увеличивает абсолютное значение коэффициента Зеебека, как показано на рисунках (30,33,36). Это обусловлено изменением распределения плотности состояний полупроводника см. формулу 3 [55].

На примере нанокомпозита на основе Ge было показано, что коэффициент Зеебека легированных бором образцов нанокомпозита и образцов модифицированных фуллереном изменялся схожим образом. Как при легировании бором, так и при модификации фуллереном, абсолютное значение коэффициента Зеебека уменьшалось по сравнению с исходным наноструктурированным (без модификаций) в соответствии с классической теорией.

Классическая зависимость изменения коэффициента Зеебека, проводимости, теплопроводности и ZT в зависимости от концентрации допирующей примеси для Si-Ge композита приведена на рисунке 40. С ростом концентрации

носителей растет проводимость, но падает коэффициент Зеебека. Исходя из этого для расчета термоэлектрической эффективности существует некий локальный максимум для функции $\mathrm{ZT}(n_{T=const})$. По этой причине важно иметь возможность независимого изменения транспортных свойств термоэлектрических материалов.

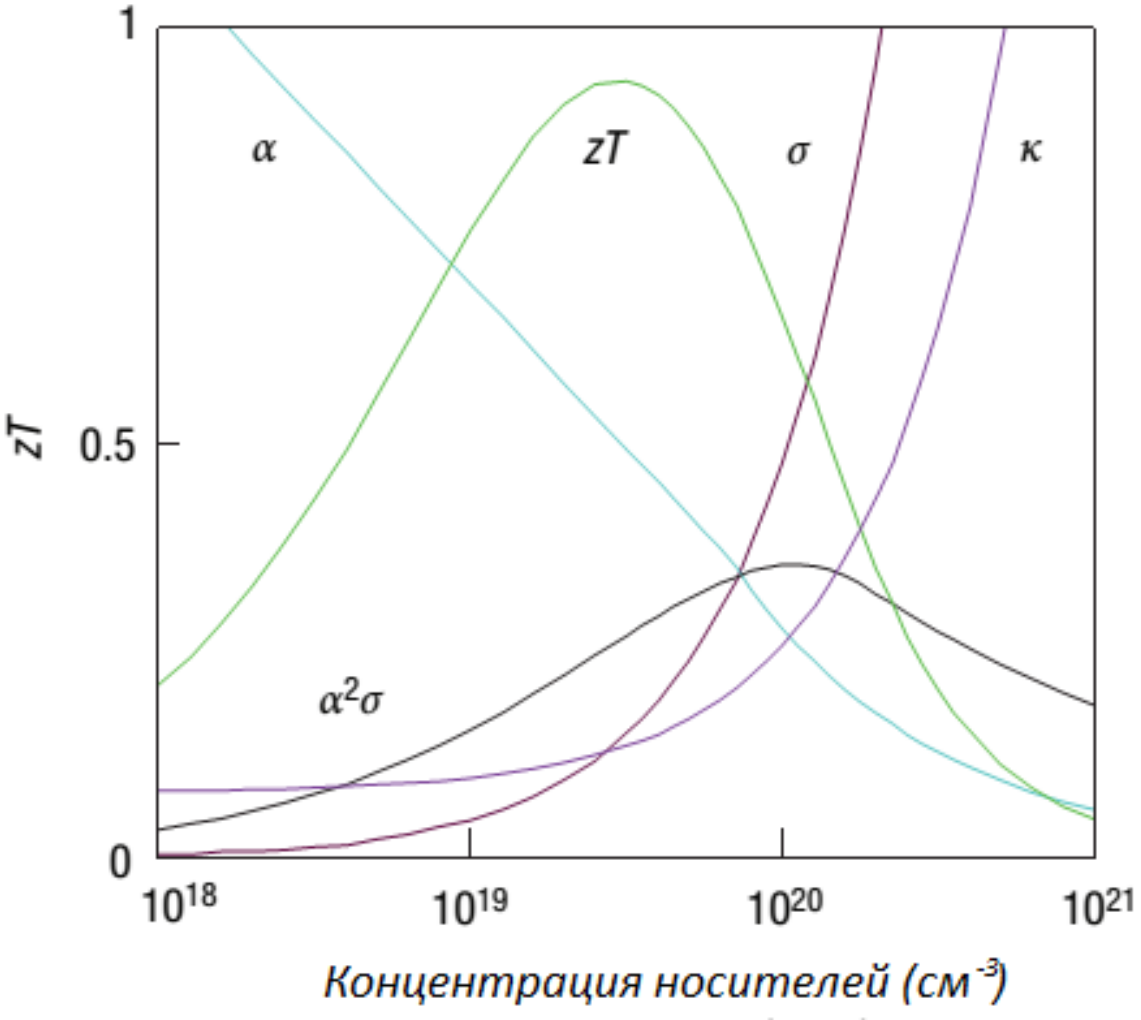


Рисунок 40 — Зависимости транспортных характеристик (проводимость – σ, теплопроводность – κ, коэффициент Зеебека – α, мощность – $\alpha^2\sigma$, коэффициент термоэлектрической эффективности – ZT) термоэлектрического материала (данные взяты из работы [104]) от концентрации легирующей примеси.

Однако исследования в данной работе наноструктурированных термоэлектрических композитов на основе сплавов *Si-Ge* показали, что в образцах *Si-Ge*, легированных *B* и модифицированных наночастицами *SiC*, а также *Si-Ge*, мо-

дифицированных B_4C, коэффициент Зеебека не уменьшался (рисунки (33,36). Кроме того, во всех наноструктурированных образцах коэффициент Зеебека был значительно выше образцов исходных материалов. Отдельно стоит отметить, что на всех наноструктурированных образцах при измерении коэффициента Зеебека наблюдается сдвиг максимума значений в высокотемпературную область, а также увеличение рабочего температурного диапазона. В зависимости от концентрации модифицирующих добавок (SiC, углерод, B_4C...) наблюдаются небольшие изменения коэффициента Зеебека. Это обусловлено дефектами границ (дефекты упаковки нанокристаллов, вакансии, оборванные связи, включения второй фазы на границах нанокристаллов), которые создают локальные энергетические подуровни (рисунок 41) тем самым изменяют распределение плотность состояний полупроводника [105–107]. Как было уже отмечено выше, изменение коэффициента Зеебека обусловлено изменением распределения плотности состояния $n(E)$ см. формулу 3 [55].

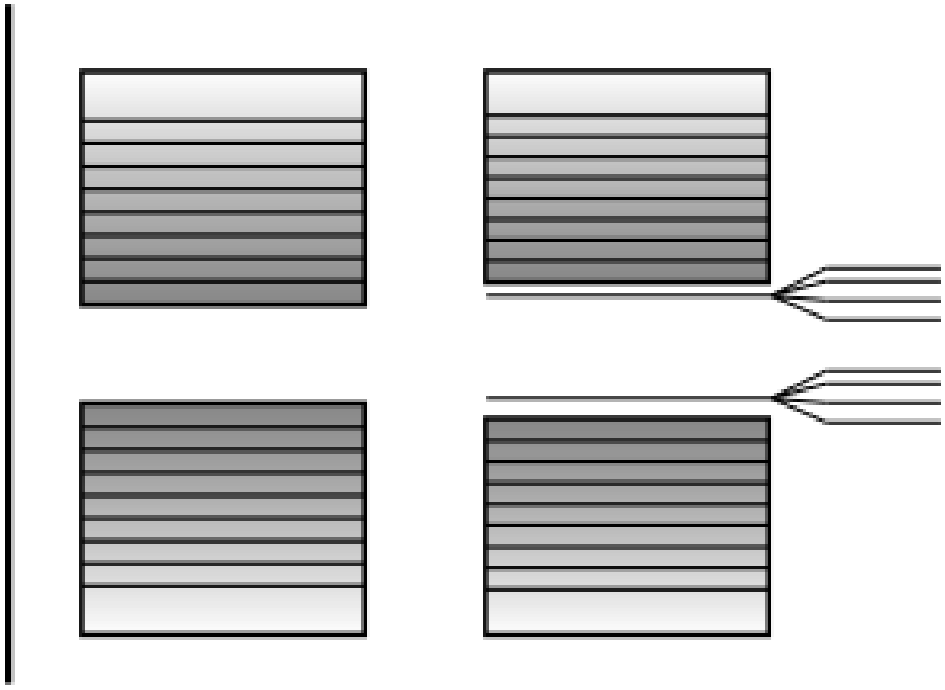


Рисунок 41 — Создание дополнительных подуровней за счет внедрения дефектов, а так же расщепление из-за эффекта квантовой локализации.

Исследования образцов Si-Ge-(B)-10%C и Si-Ge-B_4C, полученных в данной работе, показали, что проводимость этих образцов имеет специфическое

поведение (падение проводимости с ростом температуры), что характерно для вырожденных полупроводников [94;95]. Также проводимость наноструктурированных материалов значительно выше исходных материалов. Это, по видимому, связанно с образованием заряженных акцепторных подуровней, за счет создания множественных дефектов и увеличение проводимости за счет увеличения концентрации носителей заряда. Дополнительное легирование позволяет также изменять проводимость.

4.3 Влияние дефектов и наноструктурирования на транспортные свойства термоэлектрика

Таким образом, на образцах наноструктурированных термоэлектриков на основе сплавов *Si-Ge* была реализована возможность независимого изменения проводимости и коэффициента Зеебека. Модификация границ нановключениями второй фазы, в отличие от обычного легирования позволяет изменять проводимость, существенно не затрагивая коэффициент Зеебека. Изменения этих транспортных свойств, таким образом, обусловлено изменением энергетической структуры полупроводника за счет влияния дефектов на границе зерен композита (оборванные связи, дефекты упаковки, границ раздела двух сред (нанокомпозит/модифицирующая добавка).

Кроме того, при размере зерен менее 50 нм (в образцах, полученных в данной работе размер зерна 20-30 нм) существует значительный фактор влияния эффекта квантовой локализации. Этот эффект усиливается за счет расщепления энергетических подуровней полупроводника (о чем говорит нам уширение основных пиков *Si-Ge* на спектрах КРС за счет выраженного распределения плотности состояний).

Для исследованных образцов по теплопроводности, проводимости и коэффициенту Зеебека были рассчитаны коэффициенты термоэлектрической Эффективности ZT. Показано, что ZT наноструктурированных термоэлектрических композитов на основе $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ выше, чем для соответствующих поликристаллических образцов, используемых в РИТЕГ-ах, кроме того, были получены некоторые образцы на основе *Si-Ge-*B_4C, которые имели ZT выше 1 (рисунок 39).

На данный момент существующие термоэлектрические материалы на основе *Si-Ge* имеют ZT (p-типа 0,6, n-типа 0,9 при 1100 K), в наноструктурированных образцах полученных в работах [96; 108] (p-типа 1, n-типа 1,3 при 1100 K).

На рисунке 42 представлено сравнение коэффициента термоэлектрической эффективности достигнутых в этой работе и достигнутых ранее на наноструктурированных образцах $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ p- типа в работах других авторов [57; 96], а также сравнение со стандартными используемыми для РИТЕГ-ов [6; 19].

Следует отметить, что уменьшение теплопроводности при модификации карбидом бора *Si-Ge* ненаноструктурированных термоэлектрических сплавов уже проводились в работе [109], однако значительных изменений в транспортных свойствах материала получено не было.

Таким образом, был получен наноструктурированный материал, состоящий из зерен термоэлектрического сплава *Si-Ge*, модифицированный по границам зерен включениями второй фазы, (C, SiC, B_4C). Наноструктурирование материала снижает теплопроводность, при этом модифицирующие добавки также изменяют теплопроводность. Исследования электронных транспортных свойств (изменения коэффициента Зеебека и исследования методом Холла) показали изменение концентрации носителей заряда как при наноструктурировании, так и при модификации нановключениями второй фазы. Наличие дефектов на гра-

ницах зерен (межзеренные границы, включения второй фазы) увеличивают коэффициент Зеебека. Экспериментально получены образцы с увеличенной проводимостью и коэффициентом Зеебека. Достигнуты значения ZT=1,1 по сравнению известными ZT–0,5 –стандартный, ZT–0,9 –наноструктурированный Si-Ge [6; 19].

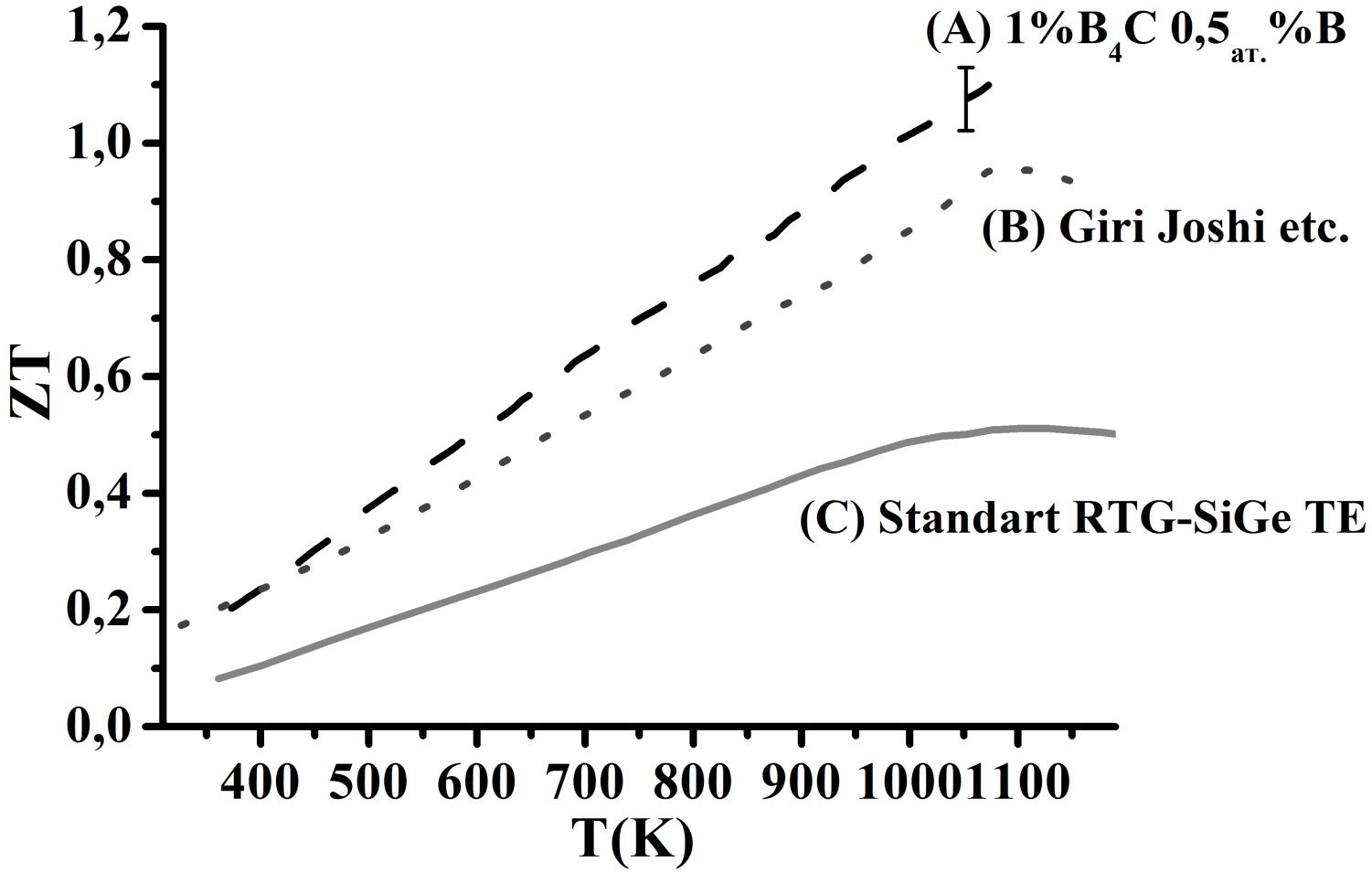


Рисунок 42 — Сравнение коэффициента термоэлектрической эффективности ZT. На графике представлены: значения достигнутые в данной работе **(A)**, уровень современных достигнутых результатов по работам авторов [57; 96] **(B)**, стандартные используемыми для РИТЕГ-ов (воспроизведено из работ [6; 19]) **(C)**.

Заключение

Таким образом, в данной работе была разработана методика получения наноструктурированного термоэлектрического материала на основе *Si-Ge* с модифицирующими добавками, в качестве которых были использованы фуллерен C_{60}, карбид кремния SiC, и карбид бора B_4C. Исследования структуры полученный композитного материала показали, что он состоит из зерен *Si-Ge* со средним размером 20-30 нм в спеченных образцах. Модифицирующие добавки в наноструктурированном композитном материале распределены в межзеренном пространстве, образую дефекты на границах раздела фаз. Также различные дефектные структуры (двойники, дефекты упаковок) присутствуют в зернах термоэлектрического композита.

Измерения транспортных (фононных и электронных) свойств полученных материалов показали, что наноструктурирование и модификация включениями второй фазы позволяет изменить транспортные свойства термоэлектрических материалов. Так, в наноструктурированных термоэлектрических материалах реализуется эффект блокирования фононов, уменьшающий теплопроводность. Наноструктурирование изменяет подвижность и концентрацию носителей заряда в материалах на основе кремния и германия, в зависимости от размера зерна композита. Также наличие дефектов и межфазных границ изменяет концентрацию носителей и проводимость термоэлектрического материала на основе *Si-Ge*. Коэффициент Зеебека в наноструктурированных материалах на основе кремний -германиевого сплава увеличивается по сравнению с исходным материалом на 30-40 %. Причем модификация наноструктурированного материала включениями второй фазы позволяют реализовать независимое изменение проводимости и коэффициента Зеебека. Таким образом в наноструктурированных термоэлектрических материалах на основе *Si-Ge*, модифицированного карби-

дом бора B_4C, было достигнуто увеличение термоэлектрической эффективности ZT на 20-30 %. Были достигнуты значения ZT выше 1.

Выводы

– Показано, что наноструктурирование модулирует подвижность и концентрацию носителей заряда в материалах на основе Si и Ge В частности, наноструктурирование нанокомпозита на основе Ge увеличивает концентрацию носителей p-типа с 10^{13-14} см$^{-3}$ до 10^{17-18} см$^{-3}$.

– Обнаружено уменьшение теплопроводности за счет рассеяния на границах кристаллитов (до 2-х раз). Наличие молекул фуллерена по границам зерен дополнительно увеличивает рассеяние фононов (до 40 %).

– Наличие дефектов и межфазных границ модулирует концентрацию носителей и проводимость термоэлектрического материала основе Si и Ge. Установлено увеличение проводимости до 10 раз в зависимости от типа и концентрации дефектов.

– В отличие от классического случая модификации ТЕ материалов путем внесения легирующих добавок показана возможность изменения проводимости независимо от коэффициента Зеебека за счет модификации включениями второй фазы..

– Для термоэлектрического наноструктурированного материала на основе Si и Ge за счет оптимизации его свойств модифицирующими включениями второй фазы и легирующих примесей коэффициент Зеебека был увеличен на 40 % до 310 мкВ/К при сохранении электропроводности 2*^{4}Ом$^{-1}$м$^{-1}$ и низкой теплопроводности 2 Вт/м*К.

– Получен термоэлектрический материал на основе сплава Si и Ge, модифицированного включениями второй фазы, на котором были достигнуты значения ZT 1,1 при 1050 К, при этом в температурном диапазоне 800-1050 К среднее значение ZT составляет 0,7.

Список литературы

1. Bulk Nanostructured Materials. / Ed. by Zehetbauer M.J., Zhu Y.T. — Weinheim: WILEY-VCH, 2009.

2. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. — М.: ИКЦ „Академкнига“, 2007.

3. *J.H. Davies.* The Physics of Low-Dimensional Semiconductors: An Introduction. — Cambridge: Cambridge University Press, 1989.

4. *V.V. Medvedev, M.Y. Popov, B.N. Mavrin et al.* Cu-C60 nanocomposite with suppressed recrystallization. // *Applied Physics A.* — 2011. — Vol. 105, I. 1. — p. 45048.

5. *M. Popov, V. Medvedev, V. Blank et al.* Fulleride of aluminum nanoclusters. // *Journal of Applied physics.* — 2010. — Vol. 108, I. 9. — p. 094317.

6. *L. Hicks, M. Dresselhaus.* Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 47. — p. 16631.

7. *R. Venkatasubramanian.* Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III, in Semiconductors and Semimetals. // *Academic Press.* — 2001. — Vol. 71. — pp. 175–201.

8. *R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn.* Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. // *Nature.* — 2001. — Vol. 413, no. 6856. — pp. 597–602.

9. *E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov et al.* Osscillatory behavior of transport properties in PbTe quantum wells. // *Nanotechnology.* — 2002. — Vol. 13. — pp. 1–7.

10. *E.I. Rogacheva, O.N Nashchekina, et al.* Quantum size effects in IV-VI quantum wells. // *Physica E.* — 2003. — Vol. 17. — pp. 313–315.

11. *E.I. Rogacheva, T.V. Tavrina, O.N. Nashchekina et al.* Quantum size effects in PbSe quantum wells. // *App. Phys. Lett.* — 2002. — Vol. 80, I. 15. — pp. 2690–2692.

12. *M. Popov, S. Buga, P. Vysikaylo et al.* C60-doping of nanostructured Bi-Sb-Te thermoelectric. // *Phys. Status Solidi A.* — 2011. — Vol. 208, I. 12. — pp. 2783–2789.

13. *В.А. Кульбачинский, В.Г. Кытин, В.Д. Бланк и др.* Термоэлектрические свойства нанокомпозитов теллурида висмута с фуллеренами // *Физика и техника полупроводников.* — 2011. — Т. 35, Вып. 9. — с. 1241–1245.

14. *Д.А. Овсянников, М.Ю. Попов, С.Г. Буга и др.* Электрические свойства наноструктурированного германия и нанокомпозитов Ge-C60 // *Труды Московского физико-технического института.* — 2012. — Т. 4, № 15. — с. 36–43.

15. *Д.А. Овсянников, М.Ю. Попов, С.Г. Буга и др.* Влияние нанофрагментирования и модификации фуллереном германия на транспортные свойства нанокомпозита Ge-C60 // *известия вузов „химия и химическая технология“.* — 2013. — Т. 56, № 7. — с. 63.

16. *G. Chen.* Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III, in Semiconductors and Semimetals. // *Academic Press.* — 2001. — Vol. 71. — pp. 203–259.

17. *G.J. Snyder, E.S. Toberer.* Complex thermoelectric materials. // *Nature Mater.* — 2008. — Vol. 7. — pp. 105–114.

18. *T. Caillat, A. Borshchevsky, J. Snyder, J.P. Fleurial.* High Efficiency Segmented Thermoelectric Unicouples. // *AIP Conf. Proc.* — 2000. — Vol. 504. — pp. 1508–1512.

19. *M. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang et al.* New directions for low-dimensional thermoelectric materials. // *Adv. Mater.* — 2007. — Vol. 19. — pp. 1043–1053.

20. *B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma et al.* High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. // *Science.* — 2008. — Vol. 320. — p. 634.

21. *G. Chen, A Shakouri.* Heat Transfer in Nanostructures for Solid-State Energy Conversion. // *J. Heat Transfer.* — 2002. — Vol. 124. — pp. 242–252.

22. *L.D. Hicks, T.C. Harman, M.S. Dresselhaus.* Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. // *Appl. Phys. Lett.* — 1993. — Vol. 63, no. 23. — pp. 3230–3232.

23. *M.G. Kanatzidis.* Nanostructured thermoelectrics: the new paradigm? // *Chem. Mater.* — 2010. — Vol. 22. — pp. 648–659.

24. Thermoelectric Handbook, Macro to Nano. / Ed. by Rowe D.M. — CRS Press, 2006.

25. *W. Kim, J. Zide, A. Gossard et al.* Thermal Conductivity Reduction and Thermoelectric Figure of Merit Increase by Embedding Nanoparticles in Crystalline Semiconductors. // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 96. — p. 045901.

26. *T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge.* Quantum dotsuperlattice thermoelectric materials and devices. // *Science.* — 2002. — Vol. 297. — p. 2229.

27. *Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel et al.* Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in p-Type Nanostructured Bismuth Antimony Tellurium Alloys Made from Elemental Chunks. // *NanoLetters.* — 2008. — Vol. 8, no. 8. — pp. 2580–2584.

28. *Lee Joo-Hyoung, Jeffrey C. Grossman.* Thermoelectric properties of nanoporous Ge. // *Appl. Phys. Lett.* — 2009. — Vol. 95. — p. 013106.

29. *O.P. Ermolaev, T.Y. Mickulchik.* Hopping conductivity of germanium «doped» by radiation defects. — Minsk, Belarus: 1999. — October 6-8. — pp. 103–104.

30. *В.Н. Брудный.* Радиационные эффекты в ролупроводниках. // *Вестник Томского Государственного Университета, Общенаучный Периодический Журнал.* — 2005. — Т. 285. — с. 97–102.

31. *В.Н. Брудный, Н.Г. Колин, Л.С. Смирнов.* Модель самокомпенсации и стабилизации уровня Ферми в облученных полупроводниках. // *Физика и техника полупроводников.* — 2007. — Т. 41, № 9. — с. 1031 – 1040.

32. *V.N. Brudnyi, V.M. Diamond* // *Sol. St. Commun.* — 1985. — Vol. 54, no. 4. — p. 355.

33. *V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, V.E. Stepanov.* Local neutrality conception: Fermi level pinning in defective semiconductors. // *Physica B.* — 1995. — Vol. 212. — pp. 429–435.

34. *V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, N.G. Kolin.* A model for Fermi-level pinning in semiconductors: radiation defects, interface boundaries. // *Physica B.* — 2004. — Vol. 348. — pp. 213–225.

35. *Khanal D.R. Joanne W.L. Walukiewicz W. Wu J.* Effects of Quantum Confinement on the Doping Limit of Semiconductor Nanowires. // *Nano Letters.* — 2007. — Vol. 7, I. 5. — pp. 1186–1190.

36. *W. Walukiewicz.* Amphoteric native defects in semiconductors. // *Appl. Phys. Lett.* — 1989. — Vol. 54, I. 21. — pp. 2094–2096.

37. *W. Walukiewicz.* Intrinsic limitations to the doping of wide-gap semiconductors. // *Phys. B.* — 2001. — Vol. 302-303. — pp. 123–134.

38. *Kulbachinski V.A. Bulychev B.M. Kytin V.G. Krechetov A.V. Tarasov V.P. Konstantinova E.A. Velikorodny Yu.A. Muravlev Yu.B.* Thermoelectric properties of bismuth telluride nanocomposites with fullerene. // *Central Europ. J. Phys.* — 2010. — Vol. 8. — p. 101.

39. *Christopher J. Vineis, Ali Shakouri, Arunr Majumda, Kanatz Mercouri G.* Thermoelectric properties of bismuth telluride nanocomposites with fullerene. // *Adv.Mater.* — 2010. — Vol. 22. — pp. 3970–3980.

40. *Neophytosand Neophytou, Xanthippi Zianni, Hans Kosina et al.* Simultaneous increase in electrical conductivity and Seebeck coefficient in highly boron-doped nanocrystalline Si. // *Nanotechnology.* — 2013. — Vol. 24, no. 205402. — p. 110.

41. *H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien et al.* C_{60}: Buckminsterfullerene // *Nature.* — 1985. — Vol. 318. — pp. 162 – 163.

42. *B.V. Reddy, S.N. Khanna, P. Jena* // *Science.* — 1992. — Vol. 258. — p. 1640.

43. *S.H. Yang, C.L. Pettiette, J. Conceicao et al.* Ups of buckminsterfullerene and other large clusters of carbon. // *Chem. Phys. Lett.* — 1987. — Vol. 139. — p. 233.

44. *T. Jaffke, E. Illenbergen, M. Lezius et al.* Formation of C60– and C70– by free electron capture. Activation energy and effect of the internal energy on lifetime. // *Chem. Phys. Lett.* — 1994. — Vol. 226. — p. 213.

45. *K.A. Wang, Y. Wang, M.S. Dresselhaus.* Raman scattering in C60 and alkali - metal - doped C60 films. // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Vol. 45. — pp. 1955–1963.

46. *P. Rudolf, et al.* Bulk Nanostructured Materials. — Department of Energy, 2000.

47. *V.N. Denisov, A.S. Lipin, B.N. Mavrin et al.* Raman Scattering and Lattice Dynamics of Fullerides MxC60. // *Optics and Spectroscopy.* — 1994. — Vol. 76. — p. 242.

48. *A.F. Ioffe.* Semiconductor Thermal Elements. — Moscow, 1960.

49. *A.I. Hochbaum, R. Chen, R.D. Delgado et al.* Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. // *Nature.* — 2008. — Vol. 457. — p. 163.

50. *A.I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli et al.* Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. // *Nature.* — 2008. — Vol. 451. — p. 168.

51. *M.-S. Jeng, R. Yang, D. Song, G. Chen.* Modeling the Thermal Conductivity and Phonon Transport in Nanoparticle Composites Using Monte Carlo Simulation. // *J. Heat Transfer.* — 2008. — Vol. 130. — p. 042410.

52. *R. Yang, G. Chen, M. Dresselhaus.* Thermal conductivity of simple and tubular nanowire composites in the longitudinal direction. // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Vol. 72. — p. 125418.

53. *L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus.* Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 47. — p. 12727.

54. *L.D. Hicks, C. Harman T., X. Sun, M.S. Dresselhaus.* Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 53. — p. R10493.

55. *N.F. Mott, H. Jones.* The Theory of the Properties of Metals and Alloys. — Oxford: TheClarendonPress, 1936.

56. *J.P. Heremans, V. Jovovic, E.S. Toberer et al.* Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. // *Science.* — 2008. — Vol. 321, I. 5888. — pp. 554–557.

57. *A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen.* Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. // *Energy Environ. Sci.* — 2009. — Vol. 2. — pp. 466–479.

58. *М.Г. Кекуа, Э.В. Хуцишвили.* Твердые растворы полупроводниковой системы германий-кремний. — Тбилиси: «Мецниереба», 1985.

59. *А.Е. Вол.* Твердые растворы полупроводниковой системы германий-кремний. т.II. — М.: Физико-математической литературы, 1962.

60. *R. Braunstein, A.R. Moore, F. Herman.* Intrinsic Optical Absorption in Germanium-Silicon Alloys. // *Phys. Rev.* — 1958. — Vol. 109. — p. 695.

61. *С.С. Горелик, М.Я. Дашевский.* Материаловедение полупроводников и металловедение. — М.: Металлургия, 1973.

62. *В.М. Глазов, В.С. Земсков.* Материаловедение полупроводников и металловедение. — М.: «Наука», 1967.

63. *F. Schaffler.* In Properties of Advanced SemiconductorMaterials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. / Ed. by Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S. — New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. — pp. 149–188.

64. *Д.А. Овсянников, М.Ю. Попов, С.Г. Буга и др.* Транспортные свойства нанокомпозитных термоэлектрических материалов на основе Si и Ge. // *Физика твердого тела.* — 2015. — Т. 57, Вып. 3. — с. 590–597. *D.A. Ovsyannikov, M.Yu. Popov, S.G. Buga et al.* Transport Properties of Nanocomposite Thermoelectric Materials Based on Si and Ge. // *Physics of the Solid State.* — 2015. — Vol. 57, no. 3. — pp. 605–612.

65. *S.K.S. Parashar, R.N.P. Choudhary, B.S. Murty.* Ferroelectric phase transition in Pb0.92Gd0.08(Zr0.53Ti0.47)0.98O3 nanoceramic synthesized by high-energy ball milling. // *Journal of Applied Physics.* — 2003. — Vol. 94, I. 9. — p. 6091.

66. *A. Nagakubo, H. Ogi H.and Sumiya, M. Hirao.* Elasticity and hardness of nano-polycrystalline boron nitrides: The apparent Hall-Petch effect. // *Journal of Applied Physics.* — 2014. — Vol. 105. — p. 081906.

67. *Huang Quan, Yu Dongli, BoXu et al.* Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability. // *Nature.* — 2014. — Vol. 510. — p. 250–253.

68. *J.S. Tse, D.D. Klug, Gao Faming.* Hardness of nanocrystalline diamonds. // *Physical Review B.* — 2006. — Vol. 73. — p. 140102(R).

69. *Tian Yongjun, BoXu, Yu Dongli et al.* Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride. // *Nature.* — 2013. — Vol. 493. — p. 385–388.

70. *Е.Г. Авакумов.* Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск: «Наука», 1986.

71. *Е.В. Шелехов, А. Свиридова Т.* Моделирование движения и разогрева шаров в планетарной мельнице. Влияние режимов обработки смеси на продукты механоактивации смеси порошков Ni и Nb. // *Материаловедение.* — 1999. — Т. 48, № 1. — с. 13 – 22.

72. *М.Ю. Попов и др.* Отчет о ПНИ // *ИКРБС.* — 16/11/2015. — № 114080450056.

73. *К.К. Стрелов.* Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. — М.: Металлургия., 1985.

74. *J.J. Gilman.* CHEMISTRY AND PHYSICS OF MECHANICAL HARDNESS. — John Wiley & Sons, Inc, 2009.

75. *M. Ferrari, L. Lutterotti.* Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by X-ray diffraction. // *J. Appl. Phys.* — 1994. — Vol. 76, no. 7. — p. 7246.

76. *M. Ferrari, L. Lutterotti.* X-Ray Diffraction - In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies. — New York: Dover Publication, 1994.

77. *G.K. Williamson, W.H. Hall.* X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. // *Acta Metallurgica.* — 1994. — Vol. 1. — pp. 22–31.

78. *D.W. Fitting, L. Adler.* Ultrasonic spectral analysis for nodestructive evaluation. — New York: Plenum Press, 1981. — p. 354.

79. *Р. Труэлл, Ч. Эльбаум, Б. Чик.* Ультразвкуовые методы в физике твердого тела. — М.: Мир, 1972. — с. 307.

80. *D. Nicoletti, A. Anderson.* Determitation of grain size distripution from ultrasonic attenuation. Transformation and inversion. // *J. Acoust. Soc. Am.* — 1997. — Vol. 101, no. 3. — pp. 686–689.

81. *C. Layman, N.S. Murthy, R.-B. Yang, J. Wu.* The interaction ps ultrasound with particulate composites. // *J. Acoust. Soc. Am.* — 2006. — Vol. 119, no. 3. — pp. 1449–1456.

82. *Е.Н. Дятлова, И.С. Кольцова, М. Майсун.* The interaction ps ultrasound with particulate composites. // *J. Acoust. Soc. Am.* — 2002. — Т. 48, № 1. — с. 52–59.

83. *A.S. Cooper.* Precise Lattice Constants of Germanium, Aluminum, Gallium Arsenide, Uranium, Sulfur, Quartz and Sapphire. // *Acta Crystalographica.* — 1962. — Vol. 15. — p. 578–582.

84. *D.M. Többens, N. Stüßer, snd Mayer H.M. Knorr K., G. Lampert.* E9: The New High-Resolution Neutron Powder Diffractometer at the Berlin Neutron

Scattering Center. // *Materials Science Forum.* — 2001. — Vol. 378-381. — pp. 288–293.

85. *T. Kawamura.* Silicon Carbide Crystals Grown in Nitrogen Atmosphere. // *Mineralogical Journal of Japan.* — 1965. — no. 4. — pp. 333–335.

86. *L. Vegard // Zeitschrift für Physik.* — 1921. — Vol. 5, I. 1. — p. 17.

87. *M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund.* Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. — Elsevier Science, 1996.

88. *S. Perova, J. Wasyluk, S.A. Kukushkin et al. // Nanoscale Research Letters.* — 2010. — Vol. 5. — p. 1507.

89. *Paul A. Heiney, John E. Fischer, Andrew R. McGhie et al. // Phys. Rev. Lett.* — 1991. — Vol. 66. — p. 2911.

90. *C. Hobbs, L. Kantorovich.* Adsorption of C60 on the Si(001) surface alculated within the generalized gradient approximation. // *Nanotechnology.* — 2004. — Vol. 15. — pp. 1–4.

91. *Xie Wenjie, He Jian, Zhu Song, et al.* Investigation of the sintering pressure and thermal conductivity anisotropy of melt-spun spark-plasma-sintered (Bi,Sb)2Te3 thermoelectric materials. // *J. Mater. Res.* — 2011. — Vol. 26, no. 15.

92. *T.H. Geballe, G.W. Hull.* Seebeck Effect in Silicon. // *Phys. Rev.* — 1955. — Vol. 98. — p. 940.

93. *T.H. Geballe, G.W. Hull.* Seebeck Effect in Germanium. // *Phys. Rev.* — 1954. — Vol. 94, I. 5. — pp. 1134–1140.

94. *А.И. Ансельм.* Введение в теорию полупроводников. — М.: Наука, 1978.

95. *Б.М. Аскеров.* Электронные явления переноса в полупроводникахю. — Москва: Наука, 1985.

96. *Giri Joshi, Hohyun Lee, Yucheng Lan et al.* Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys. // *Nano Letters.* — 2008. — Vol. 8, no. 12. — pp. 4670–4674.

97. *A.F. Ioffe, A.R. Regel* // *Progr .Semicond.* — 1960. — Vol. 4. — p. 237.

98. *C. Chiritescu, D.G. Cahill, N. Nguyen et al.* Ultralow Thermal Conductivity in Disordered, Layered WSe2 Crystals. // *Science.* — 2007. — Vol. 315. — p. 351.

99. *A.S. Henry, G. Chen.* pectral Phonon Transport Properties of Silicon Based on Molecular Dynamics Simulations and Lattice Dynamics. // *J. Comput. Theor. Nanosci.* — 2008. — Vol. 5. — p. 141.

100. *J. Callaway.* Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures. // *Phys. Rev.* — 1959. — Vol. 113. — p. 1046.

101. *E.F. Steigmeier, B. Abeles.* Scattering of Phonons by Electrons in Germanium-Silicon Alloys. // *Phys. Rev.* — 1964. — Vol. 136. — p. A1149.

102. *J. Antoszewski, L. Faraone.* Quantitative mobility spectrum analysis (QMSA) in multi-layer semiconductor structures. // *Opto-Electronics Review.* — 2005. — Vol. 12, I. 4. — pp. 347–352.

103. *D. Gang, J.R. Lindemuth, B.C. Dodrill et al.* Characterizing Multi-Carrier Devices with Quantitative Mobility Spectrum Analysis and Variable Field Hall Measurements. // *Japanese Journal of Applied Physics.* — 2002. — Vol. 41, I. 2B. — p. 1055.

104. *G.J. Snider, E.S. Toberer.* Complex thermoelectric materials. // *Nature materials.* — 2008. — Vol. 7, I. 2B. — p. 105.

105. *M.Y. Chou, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie.* Theoretical study of stacking faults in silicon. // *Phys. rev. B.* — 1985. — Vol. 32. — pp. 7979–7987.

106. *A. Fissel, E. Bugiel, C.R. Wang, H.J. Osten.* Formation of twinning-superlattice regions by artificial stacking of Si layers. // *Phys. rev. B.* — 2006. — Vol. 290. — pp. 392–397.

107. *Lin Gu, Yan Yu, Wilfried Sigle et al.* Direct bandgap measurements in a three-dimensionally macroporous silicon 9R polytype using monochromated transmission electron microscope. // *Applied Physics Letters.* — 2010. — Vol. 97. — p. 213102.

108. *XW Wang, H Lee, YC Lan et al.* Direct bandgap measurements in a three-dimensionally macroporous silicon 9R polytype using monochromated transmission electron microscope. // *Appl Phys Lett.* — 2008. — Vol. 93. — p. 193121.

109. *N. Scoville, C. Bajgar, J. Rolfe et al.* hermal Conductivity Reduction in SiGe Alloys by the Addition of Nanophase Pfrticles. // *Nanostructred Materials.* — 1995. — Vol. 5, no. 2. — pp. 207–223.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность

– Своему научному руководителю Попову Михаилу Юрьевичу за помощь в организации и подготовке к диссертации.

– сотруднику лаборатории СПМ национальный исследовательского технологического университета «МИСиС», Сорокину Михаилу Николаевичу за вакуумную плавку материала, используемого в экспериментах.

– «ООО» Заводу технической керамики за помощь в подготовке плоскопараллельных образцов.

– Кульницкому Борису Арнольдовичу и Татьянину Евгению Васильивечу за помощь в проведении исследований методом электронной микроскопии.

– Аксененкову Виктору Владимировичу за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

– а также соавторам и коллегам: сотрудникам ФГБНУ ТИСНУМ Кириченко А.Н., Прохорову В.М., Буге С.Г., Тарелкину С.А. и Бланку В.Д.; а также Кульбачинскому Владимиру Анатольевичу, д.ф-м.н, Кафедра физики низких температур физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.