

На правах рукописи

Овсянников Данила Алексеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ
СВОЙСТВ НАНОФРАГМЕНТИРОВАННЫХ
И МОДИФИЦИРОВАННЫХ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

Специальность 01.04.10 — «Физика полупроводников»

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Троицк— 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», (ФГБНУ ТИСНУМ)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Попов Михаил Юрьевич

Официальные оппоненты: **Чернозатонский Леонид Александрович**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, главный научный сотрудник

Кытин Владимир Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, Физические факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра физики низких температур и сверхпроводимости, доцент

Ведущая организация: АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»

Защита состоится 15 декабря 2016 г. в 14:30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.132.06 в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС».

Автореферат разослан “__” _____ 2016 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Д 212.132.06, д-р физ.-мат. наук

Костишин Владимир Григорьевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы: Исследование нанофрагментированных и нанокompозитных 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 потере его функциональных свойств, обусловленных наноструктурой.

Примером исследований в области нанокompозитов могут служить слоистые наноматериалы, на которых были получены повышенные значения коэффициента термоэлектрической эффективности. Однако в настоящее время технически 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 нитрация) – 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. Сплавы *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 быстрым действием, 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 нанокompозитных термоэлектриков, модифицированных по границам зерен включениями второй фазы и разработка методики получения 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 эффективности ZT при наноструктурировании и модификации границ зерен в термоэлектрических нанокompозитах.

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 нанокompозита на основе *Ge* увеличивает концентрацию носителей p-типа с $10^{13-14} \text{ см}^{-3}$ до $10^{17-18} \text{ см}^{-3}$.
- Модификация термоэлектрического наноструктурированного композита на основе *Si* и *Ge* при помощи включений второй фазы (*SiC*, *C₆₀*, *B₄C*) модулирует концентрацию носителей и проводимость.
- При модификации нановключениями второй фазы (*SiC*, *C₆₀*, *B₄C*) 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: По материалам исследований, представленных в диссертации, опубликовано 4 статьи и 1 патент. Список публикаций представлен в конце автореферата.

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.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражена ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и основные задачи исследований.

В **первой главе** приведен обзор литературных данных по теме диссертации. Представлен обзор по теоретическим и экспериментальным исследованиям в области наноструктурированных термоэлектрических материалов, транспортных свойств полупроводниковых нанокомпозитов, модифицированных углеродными нанокластерами. Описаны примеры практического при-

менения высокотемпературных термоэлектрических наноструктурированных материалов, модифицированных углеродными нанокластерами.

Изложены общие сведения о физических особенностях транспортных свойств наноструктурированных термоэлектриков. Описаны базовые теоретические и экспериментальные сведения по модификации свойств термоэлектрических материалов и улучшении эффективности термоэлектрического преобразования энергии.

Рассмотрены способы модификации наноструктурированных материалов с помощью одно-, двух-, и ноль-мерных структур, в частности: слоистые структуры, нанотрубки, нановолокна, фуллерен, точечные примеси, нановключения. Рассмотрены экспериментальные примеры модификации наноструктурированных термоэлектрических материалов за счет эффекта квантовой локализации, модификации углеродными нанокластерами (фуллерен, его производные). Показаны перспективные возможности увеличения эффективности таких материалов.

Изложены электрофизические особенности взаимодействия металлов, полупроводников и фуллерена, модификации термоэлектрика на основе *Bi-Te* при помощи фуллерена. Изложены особенности модификации фуллереном некарбидообразующих полупроводников.

Представлены особенности термоэлектрических свойств наноструктурированных материалов. Рассмотрены способы модификации транспортных свойств. Обсуждается возможность независимого изменения теплопроводности, электропроводности, коэффициента Зеебека (в ненаноструктурированных полупроводниках эти параметры являются взаимозависимыми).

Представлены особенности электронных транспортных свойств, обусловленные дефектами в полупроводниках. Проанализированы дефекты, возникающие в полупроводниковых материалах. Рассмотрены случаи изменения транспортных свойств в полупроводниках, насыщенных „радиационными“ дефектами и дефектами, полученными при помощи механического воздействия. Предложена возможность использования последних для модификации электронных свойств материала.

Рассмотрены механизмы изменения фононной теплопроводности в наноструктурированных материалах. Описаны теоретические аспекты уменьшения фононной теплопроводности и основные способы изменения теплопроводности в наноструктурированных материалах. Представлен механизм реализации так называемого эффекта блокирования фононов (при уменьшении размера наноструктуры в наноструктурированном материале происходит блокировка фононов с длиной свободного пробега больше размера наноструктуры, за счет чего уменьшается теплопроводность материала). Представлены основные физико-структурные характеристики полупроводниковых сплавов на основе *Si-Ge*. Рассмотрены модельные эксперименты, проведенные автором по исследованию транспортных свойств объемных наноструктурированных полупроводников на примере *Ge*. Обсуждается наблюдавшийся эффект изменения концентрации носителей заряда в композите при наноструктурировании. Рассмотрены модели, представленные в других работах, объясняющие данный эффект.

Во второй главе представлено описание экспериментальных методик, использованных в диссертационной работе. Описаны методы получения объемных образцов наноструктурированных материалов на основе *Ge* и *Si-Ge* сплавов, методы модификации полученных композитов углеродными нанокластерами и нановключениями второй фазы, а также методы исследования структурных и транспортных свойств полученных нанокompозитов.

Подробно представлена методика получения сплава на основе *Si-Ge*, получение порошковых кластерных композиций нанопорошка модифицированных композитов *Ge-C₆₀*, *Si-Ge*. Разработан метод получения объемных наноструктурированных образцов методом последовательной обработки при высоких давлениях (4-5 ГПа) и температуре (900 К - для композитов на основе *Ge* и 1300 К - для композитов на основе *Si-Ge* сплава). Полученные образцы после спекания имели форму диска диаметром 22 мм и толщиной 3 мм. На рисунке 1. представлены образцы, разрезанные и подготовленные для измерений транспортных свойств: теплопроводности, проводимости, коэффициента Зеебека.

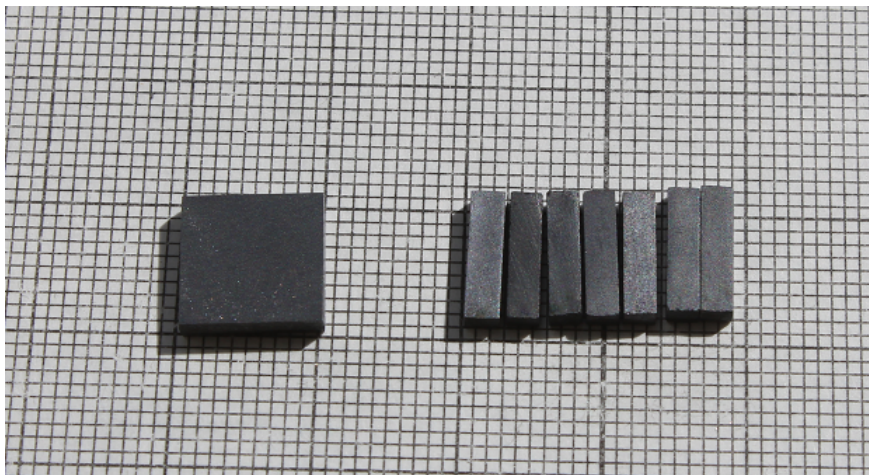


Рисунок 1 — Образцы нанокompозитного материала на основе $Si-Ge$ сплава.

Описаны следующие методики исследования структурных и транспортных свойств полученных наоструктурированных композитов. Исследования гомогенности состава и оценка размера зерна нанокompозита методами порошковой рентгеновской дифракции с помощью рентгеновского дифрактометра «ARL X'TRA» «Thermo Electron SA», с использованием программы «MAUD» для обработки данных и определения ОКР, а также исследования структуры композита при помощи просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM 2010. Исследование композитов при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на установке с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD (Princeton Instruments). Исследование температуропроводности и теплопроводности на установке LFA 457 Netsch laser flash system. Исследования электропроводности и коэффициента Зеебека на устройстве LSR-3 Linsies.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию структурных и транспортных свойств наокompозитов на основе Ge и $Si-Ge$.

Были проведены рентгенофазовые исследования полученных образцов нанокompозита, которые проводились по методу Дебая-Шерера (метод порошков). Средний кристаллический размер определялся по уширению линий методом Селякова – Шерера. Размер определялся в полуавтоматическом режиме по результатам обработки рентгеновских дифрактограмм с использованием программы MAUD, разделяющей вклад в уширение и смещение пиков за счет уменьшения размеров кристаллитов и напряжений. Размер кристаллитов сравнивался с данными полученными на просвечивающем электронном

микроскопе. Размер зерна нанокompозитов на основе $Ge/Ge-C_{60}$ составлял 11-15 нм в нанопорошке, 17-35 нм- после спекания, образцов на основе $Si/Si-C_{60}$ 11-15 нм, после спекания 20-25 нм. По данным рентгеноструктурного анализа порошка и образцов $Si-Ge$ композита устанавливались 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). Основные линии дифракции $Si-Ge$ наокомпозита (3,15; 1,93; 1,68 Å) соответствуют твердому раствору $Si_{0,8}Ge_{0,2}$: межплосткостные расстояния соответствуют рассчитанным согласно закону Вегарда с концентрацией компонентов твердого раствора 80 % к 20 % Si и Ge соответственно.

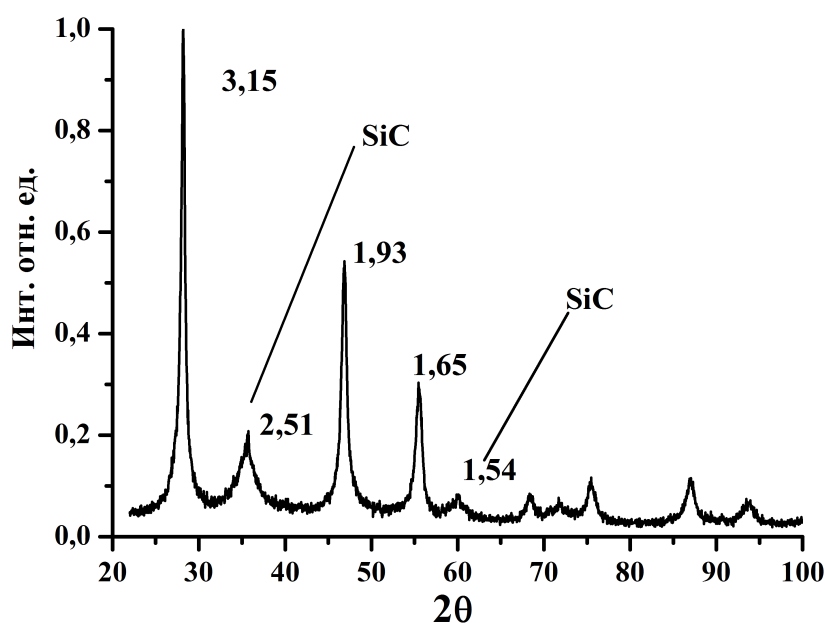


Рисунок 2 — Дифрактограмма нанокompозитного материала $Si_{0,8}Ge_{0,2}-C$, приготовленного с добавлением C_{60} .

Определить средний размер зерна, основываясь на данных рентгеноструктурного анализа нанокompозитов на основе $Si-Ge$ достаточно сложно из-за ликвации твердого раствора, т.к. в этом случае необходимо было бы разделить вклады в уширение дифракционного пика, вносимых как наноструктурированием, так и ликвацией. Поэтому средний размер зерна нанокompозитов на основе $Si-Ge$ оценивался исходя из данных для Si и Ge (20-30 нм), обработанных в тех же условиях. Правомерность такой оценки была

подтверждена данными по размеру зерен $Si-Ge$, полученными с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Также были выполнены электронно-микроскопические исследования. По снимкам, полученным методом темного поля, определялся средний размер кристаллитов нанокompозитах на основе Ge , Si и сплавов $Si-Ge$. Данные согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа. По снимкам высокого разрешения в нанокompозитах на основе Ge и $Si-Ge$ с C_{60} было проанализировано состояние углерода (фуллерен). Зерна нанокompозита оказались покрыты аморфным слоем углерода толщиной в несколько нанометров (дифракционной картины углеродной фвзы обнаружено не было). В образцах $Si-Ge-C$ наблюдаются наночастицы кубического SiC со средним размером не более 5 нм. На снимках образцов $Si-Ge-B_4C$ хорошо видны дефекты упаковки на границах $Si-Ge$ сплава, двойникование, дислокации и т.п. Видны одиночные частицы B_4C с размерами около 10 нм.

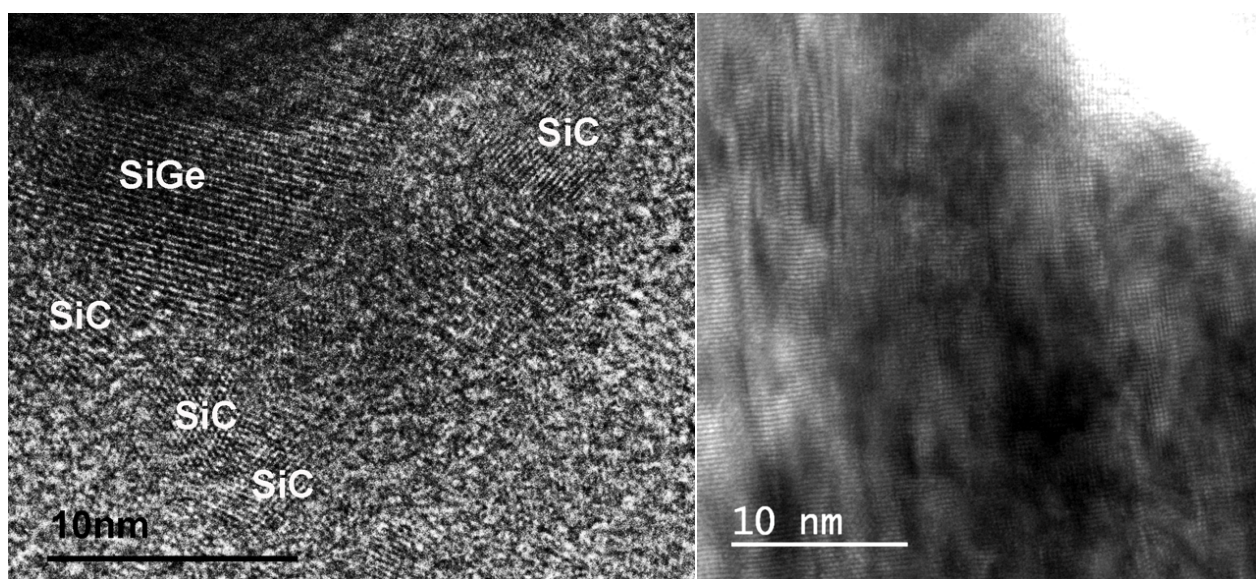


Рисунок 3 — Снимки, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Образцы $Si-Ge-C$ слева и частица B_4C в нанокompозитированном $Si-Ge-B_4C$ термоэлектрическом композите справа.

Исследования состояния модифицирующих углеродных включений были проведены методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. По характерным линиям спектра осуществлялся контроль за состоянием фуллерена в образцах нанокompозитов $Ge-C_{60}$ и $Si-Ge-C$. Было показано, что в образцах $Ge-C_{60}$ фуллерен сохраняется. Разрушение фуллерена происходит

только при высокотемпературном отжиге (1000 – 1100 K), в образцах *Si-Ge-C* фуллерен в присутствии кремния переходит в аморфный углерод и частично в кубический *SiC* еще на стадии механоактивационной обработки.

При исследовании микроструктуры образцов при помощи сканирующего ультразвукового микроскопа было обнаружено, что образцы неоднородны по плотности, имеются включения. Однако трещин или иных микродефектов не обнаружено.

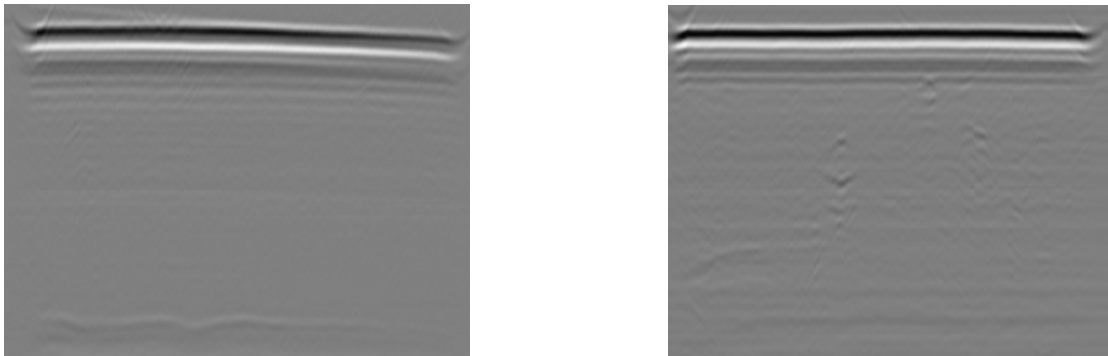


Рисунок 4 — Изображения, сделанные с помощью сканирующего ультразвукового микроскопа в разных плоскостях образца.

Представлены данные измерения теплопроводности наноструктурированных образцов. В наноструктурированных образцах за счет эффекта блокирования фононов теплопроводность понижается. В образцах, содержащих C_{60} , за счет дополнительного рассеяния фононов на границах с фуллереном, теплопроводность также снижается. В образцах *Si-Ge-C* и *Si-Ge-B₄C* теплопроводность незначительно выше по сравнению с наноструктурированными образцами, не содержащими добавок.

С целью изучения электронных транспортных характеристик были получены данные по электронным транспортным характеристиками образцов наонокомпозитов: электропроводности и коэффициенту Зеебека в зависимости от температуры. Были проведены эксперименты с наноструктурированными образцами *Ge*: нелегированного, модифицированного C_{60} , легированного бором, а также исходного монокристалла германия *n*- и *p*- типа и „микрoкристаллического“ композитного образца. Зависимость коэффициента Зеебека для образцов монокристаллического низколегированного *Ge* соответствует

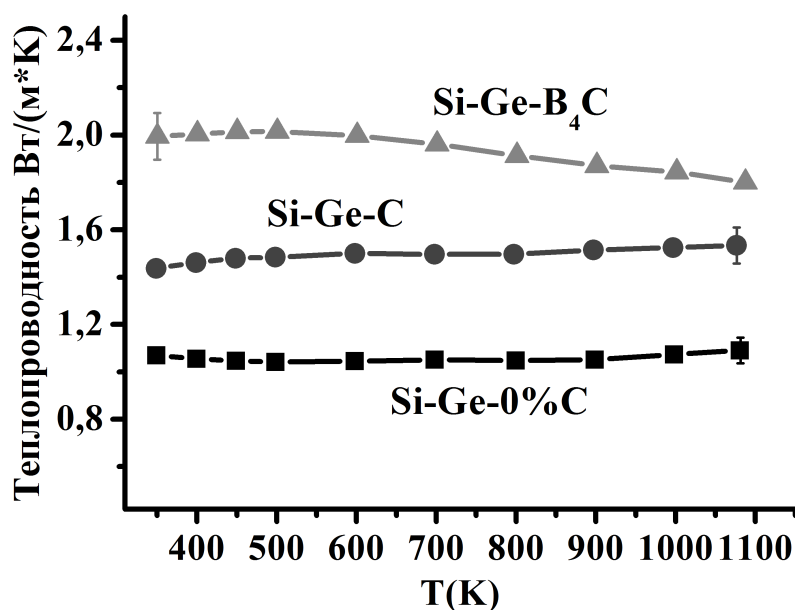


Рисунок 5 — Теплопроводность нанокмпозитов $Si-Ge-C_{60}$ и $Si-Ge-B_4C$ (средний размер кристаллита 30 нм).

классической модели. Поведение коэффициента Зеебека микрокристаллического композита аналогично исходным монокристаллическим образцам, однако со смещением в сторону больших температур, как если бы исходный материал был легирован. 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 К) наноструктурированного образца приводит к рекристаллизации структуры нанокмпоизита и смещение максимума коэффициента Зеебека в сторону низких температур.

Были проведены исследования наноструктурированных образцов $Si-Ge-C$ композита. Абсолютное значение коэффициента Зеебека для полученного материала выше на 30 % по сравнению с материалом, используемым для РИТЕГ-ов (радиоизотопного термоэлектрического генератора.) на основе поликристаллических легированных полупроводниковых $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ систем. Столь высокое значение коэффициента Зеебека обусловлено изменением плотности состояний за счет как дефектов, наведенных при наноструктурировании, так и включения нанодобавок второй фазы, а также квантово-

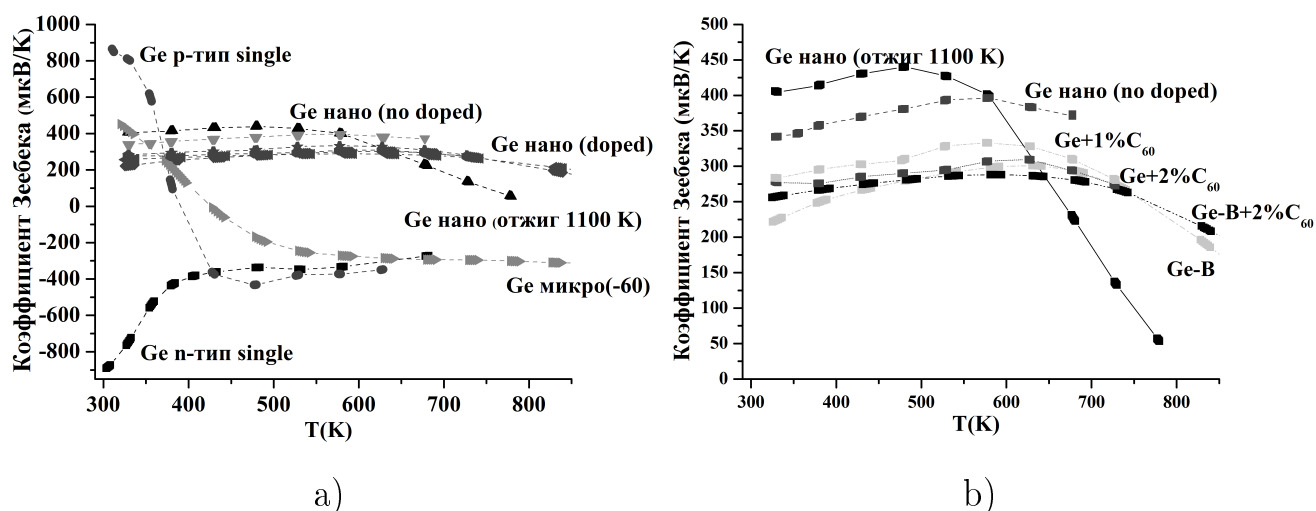


Рисунок 6 — Зависимости коэффициента Зеебека материалов на основе *Ge* от температуры (Рисунок а): *Ge* в различных модификациях: монокристаллический р- и п- типа - **single**, микрокристаллический композит, с размерами кристаллитов менее 60 мкм - **микро(-60)**, наноструктурированный допированный - (**doped**) и недопированный - (**no doped**), а также перекристаллизованный после высокотемпературного отжига - (**отжиг**); (Рисунок б): нанокompозит *Ge-C₆₀* (нелегированный, легированный бором, модифицированный C_{60} и подверженный рекристаллизации, цифры означают вес. % добавленного при синтезе образцов C_{60}).

размерными эффектами. Также проводились исследования наноструктурированных образцов *Si-Ge-B₄C* композита. Абсолютное значение коэффициента Зеебека для данного нанокompозита в среднем на 10 % ниже, чем в образцах, содержащих углерод.

В работе проводились температурные измерения электропроводности полученных нанокompозитов. Проводимость образцов наноструктурированных *Ge* и *Ge-C₆₀* значительно увеличивалась по сравнению с исходным материалом. Кроме того, в образцах, содержащих фуллерен, рост проводимости с температурой был выше, чем без фуллерена. В образцах *Si-Ge-(B)-C* (бор как легирующая добавка) при увеличении концентрации углерода наблюдался рост проводимости. Кроме того, при концентрации углерода (10 %) наблюдалась „металлическая“ зависимость проводимости от температуры (рост

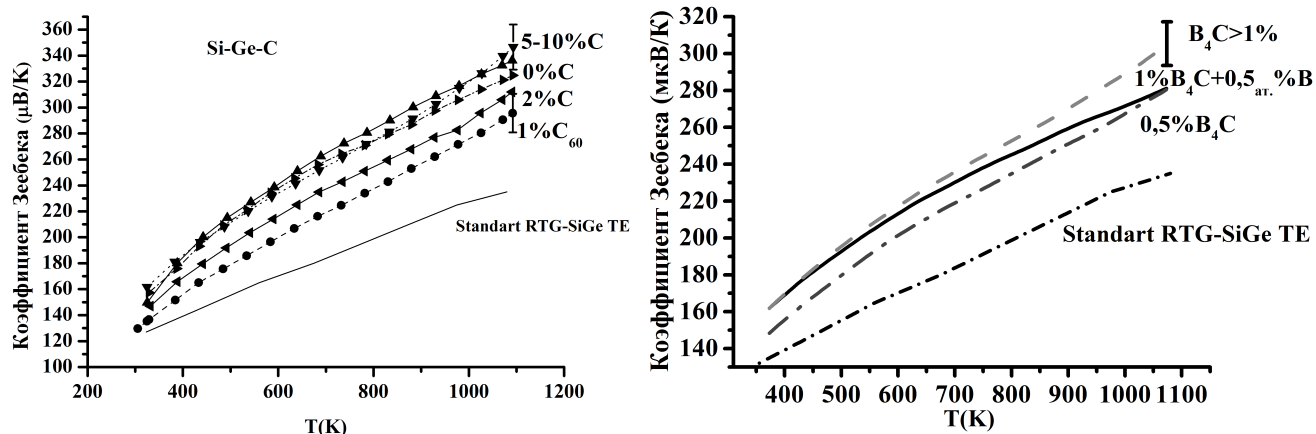


Рисунок 7 — Зависимость коэффициента Зеебека: слева - для образцов $Si-Ge-(B)-C$ от температуры. Цифры означают вес. % добавленного при синтезе образцов C_{60} . Справа - для образцов $Si-Ge-B_4C$ от температуры. Цифры означают вес. % добавленного при синтезе образцов B_4C и бора. Для сравнения приведена зависимость для материала, используемого для РИТЕГ-ов).

сопротивления с ростом температуры). Такая же зависимость наблюдалась во всех образцах нанокompозита $Si-Ge-B_4C$ с содержанием карбида бора от 0,5 % и выше. Кроме того, проводимость $Si-Ge-B_4C$ (нелегированного бором) на порядок выше легированного бором нанокompозитного сплава $Si-Ge-(B)$.

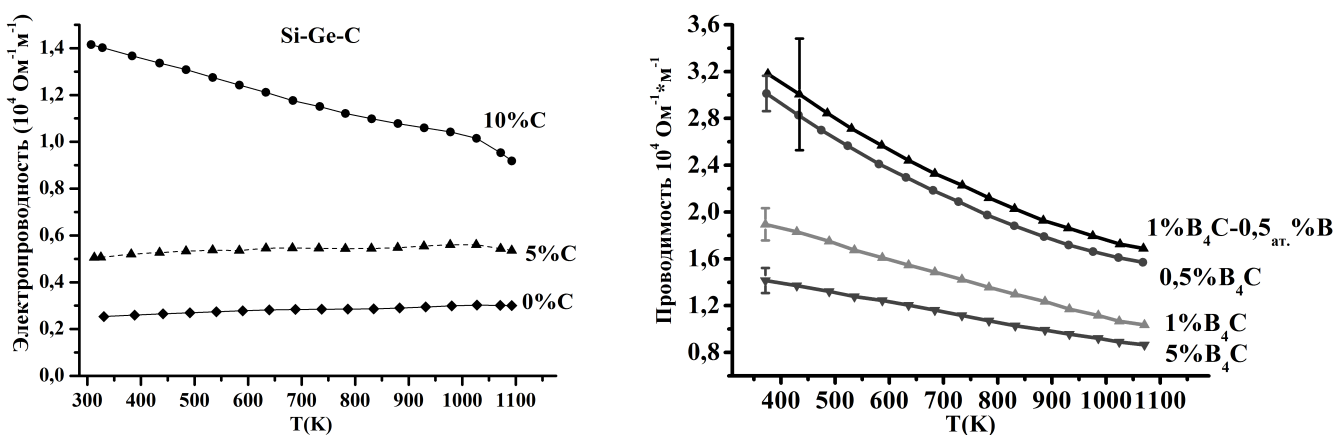


Рисунок 8 — Зависимость электропроводности образцов $Si-Ge-(B)-C$ (слева) и образцов $Si-Ge-B_4C$ (справа) от температуры. Цифры означают вес. % добавленного при синтезе образцов C_{60} , B и B_4C .

Расчетные зависимости (по теплопроводности, электропроводности и термо-ЭДС) ZT показывают, что наноструктурирование и модификация нановключениями второй фазы термоэлектрических сплавов на основе $Si-Ge$ позволяют увеличить в среднем значение термоэлектрической эффективности ($ZT=0,6-0,7$) и увеличить рабочий температурный диапазон. Причем отдельные образцы достигают значения ZT 1,1 при 1300 К.

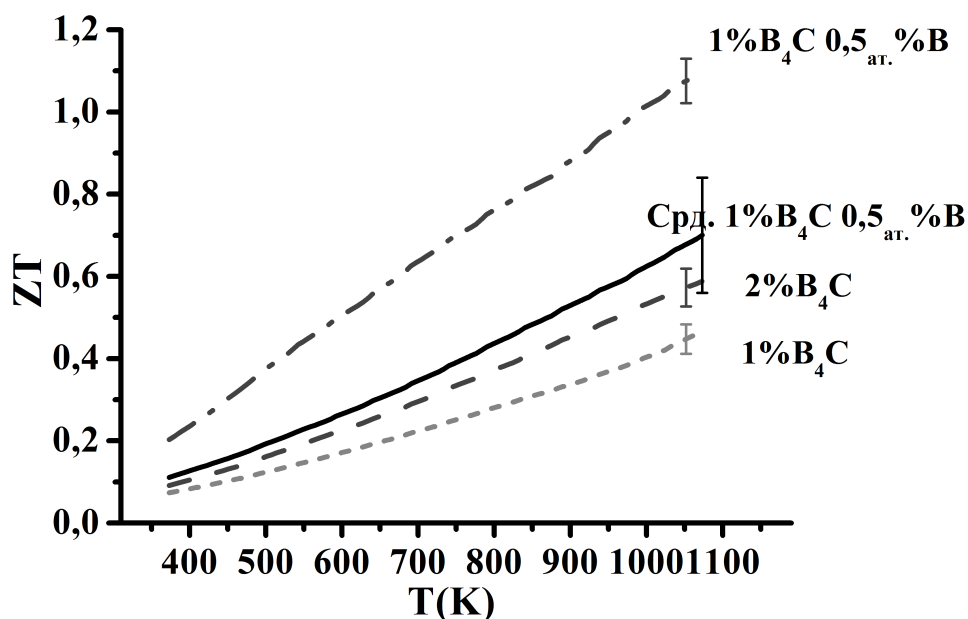


Рисунок 9 — Зависимость ZT от температуры $Si-Ge$ наноконпозита с различными концентрациями B_4C и легирующего бора.

Четвертая глава диссертации посвящена обсуждению результатов и анализу обнаруженных эффектов.

Исследования структуры наноконпозитных образцов на основе Ge и $Si-Ge$ показали, что разработанная методика спекания образцов позволяет получить образцы с размерами зерна 20-30 нм. Нанодобавки позволяют подавить процесс рекристаллизации. Как показывают рентгенофазовые исследования и исследования, выполненные на электронном просвечивающем микроскопе, воспроизводимость образцов, полученных предложенным в работе методом, достаточно высокая.

В ходе выполнения работы был обнаружен ряд интересных особенностей, указывающих непосредственным образом на дефектную природу из-

менения транспортных свойств в термоэлектрических материалах при наноструктурировании и модификации нановключениями второй фазы.

При исследовании зависимости фононных транспортных свойств были поставлены эксперименты по созданию образцов из модельного нанофрагментированного материала, основанного на Ge , модифицированного фуллереном C_{60} . Было обнаружено, в соответствии с классическими работами, значительное снижение теплопроводности за счет эффекта блокирования фононов, а также снижение теплопроводности в образцах с увеличением концентрации C_{60} , что подтверждается и другими работами с модификацией композита при помощи фуллерена. При анализе данных, полученных при измерении теплопроводности $Si-Ge$ композита, было также получено снижение теплопроводности при наноструктурировании, однако из-за невозможности сохранения фуллерена в композите, как показано выше, фуллерен переходит в SiC и аморфный углерод (как показали рентгенофазовые и КРС исследования), теплопроводность образцов $Si-Ge-C$ (как и в случае модификации карбидом бора) выше, чем наноструктурированные образцы $Si-Ge$ без добавок.

При измерении температурной зависимости проводимости на образцах $Ge-C_{60}$ нанокompозита бы обнаружен эффект изменения концентрации носителей заряда при наноструктурировании. Образцы нанокompозитного Ge меняли тип проводимости с n -типа на p -тип, что видно по изменению знака коэффициента Зеебека. Это было подтверждено ранее в работах, где проводились измерение концентрации носителей заряда при помощи эффекта Холла. Также были исследованы образцы „микрокристаллического“ композита, изготовленного из зерен не более 60 мкм. Где, как и в наноструктурированных образцах, 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 - как электронов, так и дырок с преобладающей дырочной компонентой. При помощи программы QMSA (Quantitative Mobility Spectra Analysis) LakeShore, был произведен оценочный расчет концентрации носителей заряда. 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 явления обусловлены наличием дефектов на границах зерен полупроводника (при увеличении концентрации границ при меньшем размере зерна эффект больше), что согласуется с результатами, полученными в работах других авторов, в частности, при „радиационном“ легировании и исследовании влияния дефектов полупроводников, внесенных при механической обработке. При исследовании эффекта Зеебека было обнаружено, что наноструктурирование увеличивает абсолютное значение коэффициента Зеебека за счет увеличения плотности состояний полупроводника. На примере образцов нанокompозита на основе *Ge* было показано, что коэффициент Зеебека легированных бором образцов нанокompозита и образцов, модифицированных фуллереном, изменялся схожим образом. Однако в образцах *Si-Ge*, легированных В и модифицированных наночастицами *SiC*, а также *Si-Ge*, модифицированных *B₄C*, коэффициент Зеебека не уменьшался. Кроме того, во всех наноструктурированных образцах коэффициент Зеебека был значительно выше, чем в образцах исходных материалов. Проводимость же образцов *Si-Ge-(B)-10%C* и *Si-Ge-B₄C* имеет специфическое поведение (падение проводимости с ростом температуры), что характерно для вырожденных полупроводников. Также проводимость наноструктурированных материалов значительно выше исходных материалов. Таким образом, за счет введения нанодобавок второй фазы, была реализована возможность независимого изменения проводимости и коэффициента Зеебека, что нельзя реализовать обычным легированием. Это обусловлено дефектами границ, которые создают локальные энергетические подуровни, тем самым изменяя плотность состояний полупроводника.

Данные эффекты, по видимому, обусловлены зернограницными взаимодействиями: оборванные связи, дефекты упаковки, границ раздела двух сред (нанокompозит/модифицирующая добавка). Кроме всего прочего, из-за малых размеров зерен (20-30 нм) эффект усиливается за счет расщепления энергетических подуровней полупроводника (т.н. эффект квантовой локализации).

Для исследованных образцов по теплопроводности, проводимости и коэффициенту Зеебека были рассчитаны коэффициенты термоэлектрической Эффективности ZT. Показано, что ZT наноструктурированных термоэлек-

трических композитов на основе $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ выше, чем для соответствующих поликристаллических образцов, используемых в РИТЕГ-ах. Кроме того, образцы на основе $Si-Ge-B_4C$, которые имели ZT выше 1.

Заключение и выводы:

- Показано, что наноструктурирование модулирует подвижность и концентрацию носителей заряда в материалах на основе Si и Ge . В частности, наноструктурирование нанокompозита на основе Ge увеличивает концентрацию носителей р-типа с $10^{13-14} \text{ см}^{-3}$ до $10^{17-18} \text{ см}^{-3}$.
- 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 на 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 $2 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ и низкой теплопроводности $2 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$.
- 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 работ, опубликованных по теме диссертации:

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. Татьянанин, В.Д. Бланк. Транспортные свойства нанокompозитных 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. Aksenonkov, E.V. Tat'yannin, 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 нанокompозита *Ge-C₆₀*. 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. Татьянанин, В. Д. Бланк, Электрические свойства наноструктурированного германия и нанокompозитов *Ge-C₆₀*. Труды МФТИ. — 2012. — Том 4, № 3, стр. 36-43.

Патенты:

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