

На правах рукописи

Работа выполнена в лаборатории физики термоэлементов Физико-Технического института им. А.Ф.Иоффе РАН

ФЕДОРОВ Михаил Иванович

Физические принципы  
разработки термоэлектрических материалов  
на основе соединений кремния

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук  
(физика полупроводников - 01.04.10)

Санкт-Петербург  
2007

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук,  
Профессор Булат Лев Петрович  
Доктор физико-математических наук,  
Профессор Водаков Юрий Александрович  
Доктор физико-математических наук,  
Профессор Немов Сергей Александрович

Ведущая организация:

Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена,  
Санкт-Петербург

Защита состоится 17 мая 2007 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.205.02 ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-Технического института им. А.Ф.Иоффе РАН.

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2007 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Сорокин Л. М

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время термоэлектрические преобразователи энергии нашли широкое применение в различных областях человеческой деятельности. Они широко используются как для охлаждения, так и для получения электрической энергии. Термоэлектрические генераторы незаменимы для электропитания космических аппаратов, работающих в дальнем космосе. Они нашли широкое применение для питания систем катодной защиты трубопроводов, радиорелейных линий связи и прочих удаленных объектов. Препятствием к более широкому распространению термоэлектрических генераторов является их невысокий коэффициент полезного действия (кпд). Кпд термоэлектрического генератора представляет собой произведение кпд цикла Карно на фактор качества термоэлемента. Фактор качества монотонно растет с ростом безразмерной термоэлектрической эффективности ( $ZT$ ), которая может быть определена как для пары термоэлектрических материалов, входящих в термоэлемент, так и для каждого из них в отдельности. Термоэлектрическая эффективность существующих материалов невысока (обычно  $ZT \sim 1$ ). Это приводит к тому, что кпд большинства существующих термогенераторов не превышает 10%. Дополнительным сдерживающим фактором, препятствующим широкому распространению термогенераторов даже в таких задачах, как преобразование в электроэнергию бросового тепла (в этом случае величина кпд не является прямым определяющим фактором), является то обстоятельство, что большинство наиболее эффективных термоэлектрических материалов содержат дефицитные и токсичные компоненты.

Четвертым по распространенности на Земле элементом является кремний. Его соединения обладают весьма различными свойствами: от металлов до диэлектриков. Даже среди соединений кремния, представляющих интерес для термоэлектричества, кроме обычных полупроводников, существуют представители таких классов как полуметаллы, естественные сверхструктуры и материалы с малой подвижностью. В каждом из этих классов необходимо найти свой метод повышения термоэлектрической эффективности. Тем не менее, разнообразие свойств соединений кремния и доступность этих материалов позволяет надеяться на возможность создания весьма эффективных термоэлектриков на основе соединений кремния. Поэтому разработка эффективных термоэлектриков на основе соединений кремния является весьма актуальной задачей.

**Основной целью настоящей работы** является исследование возможностей повышения термоэлектрической эффективности различных термоэлектрических материалов на основе соединений кремния.

**Научная новизна.** Вклады в максимальную термоэлектрическую эффективность дают два фактора, первый из которых определяется энергетическим

спектром носителей тока, а второй механизмами рассеяния носителей тока и фононов, а также фононным спектром. На протяжении многих лет в теории термоэлектричества первому фактору не уделялось достаточно внимания, и все усилия сводились к понижению теплопроводности кристаллической решетки, стараясь при этом не слишком увеличить рассеяние носителей тока. Иногда, даже когда реальное повышение эффективности было получено за счет изменения энергетического спектра носителей тока, повышение  $ZT$  приписывалось понижению теплопроводности решетки [1]. Выполнение данной работы показало, что во многих случаях более важной является задача оптимизации энергетического спектра носителей тока. В настоящей работе впервые проанализированы возможности повышения термоэлектрической эффективности термоэлектриков на основе соединений кремния за счет оптимизации энергетического спектра носителей тока и обсуждены возможности практической реализации того и ли иного механизма изменения этого спектра.

**Практическая ценность.** Наиболее доступными путями повышения кпд термоэлектрического генератора являются использование более эффективных материалов, увеличение рабочего интервала температур и создание каскадных ТЭГ. Применение термоэлектриков на основе соединений кремния позволяет решить ряд задач во всех трех подходах.

Кроме того, существует ряд задач получения электроэнергии, когда стоимость топлива является незначительной. Такими задачами являются, например, питание цепей управления различного рода отопителей, использование отходов тепла отходящих газов двигателей внутреннего сгорания и т.п. При создании ТЭГ, направленных на решение подобных задач, основной проблемой становится не только повышение эффективности используемых материалов, но и снижение стоимости и материалоемкости ТЭГ.

Существенным вопросом также является экологическая безопасность применяемых материалов. В отличие от большинства применяемых в настоящее время термоэлектриков, материалы на основе соединений кремния не содержат токсичных компонентов и не представляют опасности для окружающей среды как при работе, так и при утилизации.

Решение вопросов, рассмотренных в диссертации, позволит открыть более широкие возможности для использования материалов на основе соединений кремния в реальных термоэлектрических устройствах. На основе исследований материалов улучшены их свойства, создан и испытан ряд макетных образцов термоэлектрических устройств.

Рассмотренные в диссертации вопросы представляют интерес не только для теории и практики термоэлектрического преобразования энергии, но также полезны для разработки оптоэлектронных приборов, внесен заметный вклад в некоторые вопросы физики полупроводников.

**Основные положения, выносимые на защиту.** На защиту выносятся следующие результаты:

1. Впервые проанализированы возможности повышения термоэлектрической эффективности термоэлектрических материалов на основе соединений кремния и показано, что возможно значительное повышение термоэлектрической эффективности за счет оптимизации энергетического спектра носителей тока в этих материалах.
2. Исследованы возможности изменения естественных сверхструктур в материалах на основе высшего силицида марганца и влияния параметров сверхструктур на термоэлектрические свойства материала. Показано, что оптимизация параметров сверхструктур может быть использована для повышения термоэлектрической эффективности.
3. Впервые проведены экспериментальные исследования эффекта увлечения носителей тока оптическими фонами и показано, что этот эффект может быть использован для существенного повышения термоэлектрической эффективности.

**Апробация результатов работы** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на:

1. II – XXV Международных конференциях по термоэлектрикам.
2. Европейских совещаниях и конференциях по термоэлектричеству
3. Симпозиумах Международного материаловедческого общества.
4. I – IX Межгосударственным семинарах по термоэлектрикам и их применению.
5. III Международной конференции по физике узкозонных полупроводников. Польша, Варшава, 1977.
6. Семинарах лаборатории физики термоэлементов ФТИ им. АФ.Иоффе РАН

**Публикации.** Перечень публикаций, отражающий основное содержание диссертации, содержит 27 печатных работ и 24 работы из материалов конференций.

**Структура и объем диссертации** Диссертация состоит из четырех глав, введения, заключения и списка литературы. Материал изложен на 260 стр., содержит 114 рис. и 33 таблицы. Список литературы содержит 375 ссылок.

### **Краткое содержание работы**

**Во введении** обоснована постановка задачи исследования, показана его актуальность, научная новизна и практическая значимость. Также описано краткое

содержание работы и приведен список конференций и семинаров, на которых апробировалось содержание работы.

Из всех представляющих интерес для термоэлектричества соединений кремния нами отобраны четыре соединения, представляющие разные классы материалов. Это моносилицид кобальта (CoSi), дисилицид железа ( $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>), высший силицид марганца (MnSi<sub>-1.7</sub>) и твердые растворы на основе соединений Mg<sub>2</sub>X (X=Si, Ge, Sn). Эти материалы соответственно представляют полуметаллы, материалы с малой подвижностью, естественные сверхструктуры и классические полупроводники. В работе их описания расположены в соответствии с ростом достигнутой максимальной термоэлектрической эффективности. Такой порядок дополнительно определяется тем фактором, что большинство предложенных методик были разработаны для исследования материалов на основе моносилицида кобальта и на нем апробированы.

**Глава 1** посвящена обсуждению возможности повышения эффективности моносилицида кобальта (CoSi). Моносилицид кобальта является представителем класса полуметаллов, которые, как правило, считаются непригодными для использования в термоэлектрических устройствах. Тем не менее, в ряде случаев использование полуметаллов весьма перспективно, например, при создании неоптимальных термоэлементов, когда не существует пары близких по свойствам материалов n- и p-типа, иногда более выгодно использовать материал с меньшей эффективностью, но большими электро- и теплопроводностью.

Для определения возможности повышения термоэлектрической эффективности моносилицида кобальта необходимо было определить параметры его зонной структуры, механизма рассеяния носителей тока и вклады различных механизмов переноса тепла. Наиболее разумно это делать на основе исследования твердых растворов CoSi с FeSi и NiSi. Хотя предыдущими исследованиями и не показана возможность использования моносилицидов никеля и железа в качестве термоэлектрических материалов, но это — родственные соединения, которые, как показано в работе, могут быть описаны в модели жестких зон. Существуют довольно большие области взаимной растворимости этих соединений, что позволяет в широких пределах изменять концентрацию носителей тока в твердом растворе. Поэтому имело смысл рассмотреть в данной главе не только свойства моносилицида кобальта, но и некоторые свойства моносилицидов железа и никеля и их твердых растворов с CoSi.

До настоящего времени не известно расчетов зонной структуры моносилицида кобальта. Наиболее полное определение параметров зонной структуры возможно из комплексного исследования физических свойства материала. В настоящей работе основной упор сделан на исследовании оптических свойств и явлений переноса.

Следует отметить, что при изучении оптических свойств полуметаллов и сильно легированных полупроводников практически невозможно исследование спектров пропускания объемных образцов. Большой вклад свободных носителей в оптические константы, как правило, приводит к перекрытию окна прозрачности и увеличению поглощения в области полосы остаточных лучей. Поэтому нами была разработана методика анализа плазменного отражения для двухкомпонентной плазмы, которая позволила определять энергию перекрытия валентной зоны и зоны проводимости. Вторым методическим вкладом в работу была методика коррекции фазы в анализе Крамерса-Кронига, что позволило более точно определить энергии ряда переходов.

Предложенный метод заключается в том, что при интегрировании по соотношениям Крамерса-Кронига используются экстраполяции, удобные для интегрирования, а затем в спектр фазы отражения вносится поправка, определяемая из согласия рассчитанного и измеренного спектров поглощения. В работе предложено, во-первых, вводить коррекцию по измерениям поглощения в двух точках, желательных расположенных на разных краях исследуемого спектра, в виде

$$\Delta\phi = a\omega + b/\omega,$$

что позволяет учесть вклады, как от высокочастотного, так и от низкочастотного краев спектра. Кроме того, предложено для определения поглощения на какой-либо частоте использовать дисперсионный анализ отражения в областях, где спектр отражения хорошо описывается теорией. Такими областями могут быть область плазменного минимума или полоса остаточных лучей. Для определения поглощения в высокочастотной области спектра, а также, если нельзя воспользоваться предложенным выше способом, в работе предложено использовать эллипсометрию в отраженном свете. Предложенная методика проверена на модельном спектре, приближенном к спектру отражения моносилцида кобальта, при этом погрешность определения коэффициента поглощения не превышала 30%.

В области  $0.06 \leq E \leq 0.6$  эВ на спектрах отражения моносилцида кобальта, его твердых растворов с моносилцидом никеля, а также образцов твердых растворов  $\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{Si}$  и  $\text{Co}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{Si}$  наблюдался плазменный минимум. Из анализа спектра отражения твердых растворов  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  определены плазменные частоты, времена релаксации электронов и высокочастотная диэлектрическая проницаемость в этих образцах. Используя данные о концентрации носителей тока, полученные из измерения коэффициента Холла, определена оптическая эффективная масса электронов, которая составила  $(0.9_{-0.6}^{+0.3} m_e)$ . Из сравнения оптической эффективной массы и массы плотности состояния определено, что изоэнергетические поверхности зоны проводимости моносилцида кобальта представляют собой эллипсоиды вращения, смещенные от центра зоны Бриллюэна.

Анализ спектров отражения твердых растворов  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$  ( $0 \leq x \leq 0.03$ ), проведенный с учетом двухкомпонентности плазмы, позволил определить оптическую эффективную массу дырок, которая составила  $(4.5_{-1}^{+2} m_e)$ . Из сравнения ее с массой плотности состояний дырок, полученной из анализа электрических свойств твердых растворов моносилцидов кобальта и железа  $m_{\text{дп}}^* = (6 \pm 1) m_e$  в работе сделан вывод, что с большей долей вероятности абсолютный максимум валентной зоны находится в центре зоны Бриллюэна.

Из исследования зависимости спектров отражения моносилцида кобальта в области 4 - 20 мкм от температуры определен вид температурной зависимости энергии перекрытия валентной зоны и зоны проводимости. Расчеты проведены при условии, что разность концентраций электронов и дырок не зависит от температуры.

Приводимые в работе концентрационные зависимости электропроводности ( $\sigma$ ) и термоэдс ( $S$ ) хорошо описываются изменением концентрации носителей тока при изменении состава твердого раствора. Впервые полученные в работе концентрационные зависимости общей теплопроводности ( $\kappa$ ) и теплопроводности кристаллической решетки показывают, что наблюдается заметное уменьшение теплопроводности решетки при введении в моносилцид кобальта моносилцидов железа или никеля, что не может быть объяснено ни изотопическим рассеянием, ни изменением упругих постоянных при образовании твердых растворов замещения. В работе сделано предположение, что введение примеси приводит к изгибу области гомогенности моносилцида кобальта и изменению соотношения атомов металла и кремния.

Температурные зависимости термоэлектрических параметров (термоэдс, электропроводности и теплопроводности), измеренных в области температур 300 - 1000 К на образцах моносилцида кобальта и твердых растворов  $\text{Co}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{Si}$ ,  $\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{Si}$  и  $\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Si}$ , качественно хорошо описываются на основе зонной схемы и изменения концентрации носителей тока с изменением состава твердого раствора. Для определения ряда параметров зонной структуры моносилцида кобальта в работе проведен анализ температурных зависимостей термоэдс. Из подгонки экспериментально измеренной температурной зависимости термоэдс вычислены энергия перекрытия зон при 0 К ( $\Delta E_0$ ), ее температурный коэффициент ( $\beta$ ), параметр отношения подвижностей ( $b$ ) и разность концентраций электронов и дырок ( $\Delta N$ ), приводящие к наилучшему согласию теории и эксперимента.

С использованием полученных параметров электронного спектра носителей тока определены вклады различных механизмов переноса тепла в общую теплопроводность при различных температурах. Показано, что при высоких температурах ( $T = 1000$  К) основной вклад дают электронная теплопроводность и биполярная диффузия, тогда как вклад теплопроводности решетки в моносилциде

кобальта и его твердых растворов с моносилицидом никеля при высоких температурах не превышает 25%.

В работе проведен количественный анализ влияния энергии перекрытия 0 К ( $\Delta E_0$ ), ее температурного коэффициента ( $\beta$ ) и теплопроводности решетки на термоэлектрическую эффективность моносилицида кобальта. Показано, что за счет снижения теплопроводности решетки практически невозможно существенное увеличение  $ZT$ . К заметному увеличению термоэлектрической эффективности может привести только образование заметного энергетического зазора между валентной зоной и зоной проводимости.

Для оценки влияния изменения объема элементарной ячейки на изменение перекрытия энергетических зон в работе приведены результаты опытов по влиянию гидростатического сжатия на термоэдс и электропроводность моносилицида кобальта, компенсированного моносилицидом железа. Показано, что уменьшение объема элементарной ячейки приводит к уменьшению энергии перекрытия зон. Определена величина  $\partial\Delta E/\partial P = -3.3 \cdot 10^{-12}$  эВ/Па, из чего следует, что уменьшение постоянной элементарной ячейки на 1% приводит к уменьшению энергии перекрытия зон на 0.013 эВ.

Для практического уменьшения энергии перекрытия предлагается использовать примеси, существенно уменьшающие объем элементарной ячейки, или создавать гетерофазные структуры, которые за счет механических напряжений, возникающих при нагреве, могут заметно уменьшить перекрытие энергетических зон.

**Глава 2** посвящена особенностям явлений переноса в дисилициде железа. Дисилицид железа можно отнести к классу материалов с малой подвижностью, которые *a priori* считались не подходящими для термоэлектричества из-за невозможности получить высокую термоэлектрическую эффективность.

Существуют две фазы высшего силицида железа – высокотемпературная  $\alpha$ -фаза и низкотемпературная  $\beta$ -фаза.  $\alpha$ -фаза плавится с открытым максимумом и имеет область существования при температурах 1210 – 1493 К. Состав  $\alpha$ -фазы соответствует содержанию кремния 70.5 ат.% или составу  $\text{FeSi}_{2.39}$ .  $\beta$ -фаза существует при температурах ниже 1255 К и отвечает составу  $\text{FeSi}_2$ . Кинетические коэффициенты  $\alpha$ -фазы имеют металлический характер, что не представляет интереса для термоэлектричества.

Особенностью температурной зависимости термоэдс  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$  является резкий рост термоэдс с температурой, который присущ как поли-, так и монокристаллам (рис. 1). Другой существенной чертой дисилицида железа является большой разброс данных для образцов близких составов. Во второй главе описаны результаты исследований, которые позволили пролить свет на причины этих особенностей. А.Хайнрих с соавторами [2] показал, что, по-видимому, знак термоэдс связан с чистотой исходных компонентов. Так, повышение степени очист-

ки железа до 5N привело к появлению отрицательной термоэдс вместо положительной, которая имела место при использовании железа чистотой 4N.

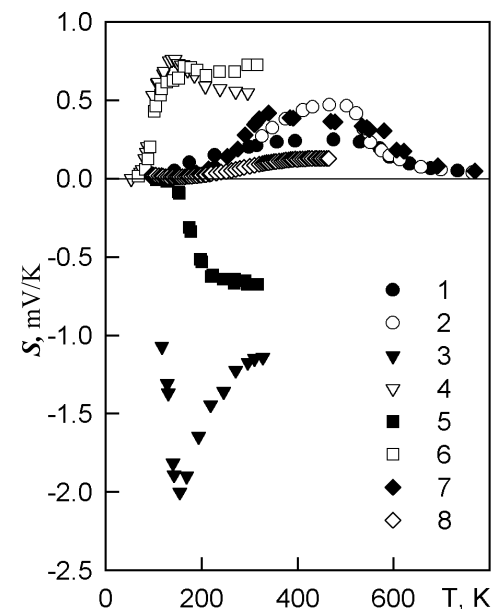


Рис.1 Термоэдс некоторых нелегированных образцов  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$ : 1: высокой чистоты; 2: низкой чистоты; 3, 5: с использованием железа чистоты 5N; 4, 6: то же с 4N; 8: с максимальным остаточным сопротивлением. Образцы 1, 2, 7, 8 — поликристаллические, остальные — монокристаллы; 1, 2 - [3], 3-6 — [2], 7 — [4], 8 — наши данные.

Нами показано, что чистота исходных компонентов является не единственной причиной разброса свойств в  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$ . На рис.2 приведены зависимости электропроводности ряда образцов и, в частности, ряда образцов  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$  изготовленных одновременно методом вакуумного литья из одного и того же расплава. Как показано в работе, разброс в свойствах таких образцов связан с условиями кристаллизации, что приводит к изменению размера элементарной ячейки и значительному изменению электропроводности при низких температурах. Наибольшее остаточное сопротивление соответствует наименьшему размеру ячейки, отвечающему стехиометрическому  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$ . Наиболее сильное изменение электропроводности при низких температурах наблюдается при увеличении объема элементарной ячейки на ~1%.

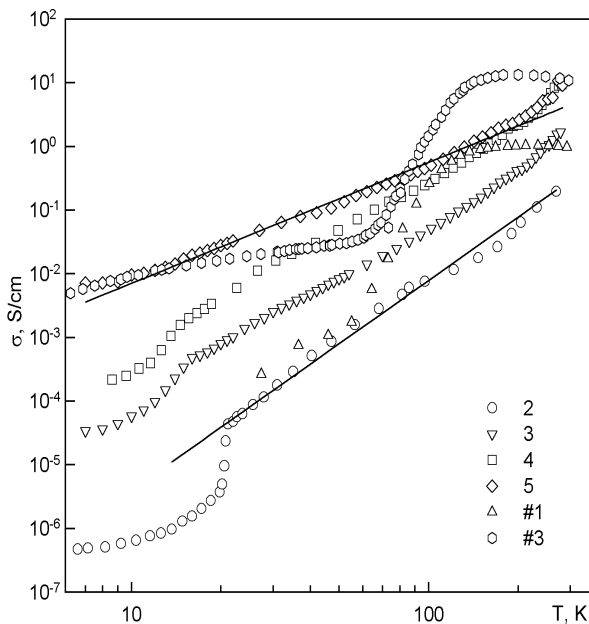


Рис.2 Температурные зависимости электропроводности ряда образцов  $\beta\text{-FeSi}_2$  изготовленных одновременно методом вакуумного литья из одного и того же расплава (2 - 5). Кривые #1 и #3 — электропроводность образцов #1 и #3 из работ [5, 6].

В главе 2 также обсуждается природа излома температурных зависимостей кинетических коэффициентов при  $\sim 20$  К. Показано, что при данных температурах в образцах с наиболее выраженным изломом на электропроводности не наблюдается ни тепловых эффектов, не магнитного упорядочения. Анализ температурной зависимости теплопроводности показывает, что излом в температурных зависимостях, вероятно, определяется как электронной, так и фононной подсистемами. То есть, по-видимому, происходит резкое изменение параметров электрон-фононного взаимодействия.

Как было сказано выше, температурная зависимость термоэдс  $\beta\text{-FeSi}_2$  имеет необычную форму. Наиболее существенной особенностью этих зависимостей является быстрый рост термоэдс с повышением температуры в интервале 100 – 300 К. Форма этого роста термоэдс может быть описана, как экспоненциальная. Эта особенность присутствует и в моно- и в поликристаллах. Она не может быть связана с примесями, поскольку она присутствует в образцах обоих типов проводимости, как легированных различными примесями, так и нелегированных. Более того специальное исследование, выполненное А.Хайнрихом с сотрудниками [2] показало, что более чистые материалы имеют большую величину термоэдс в максимуме.

В 1987 В.Зайцев с соавторами [7] предположил, что вышеупомянутая особенность может быть объяснена увлечением носителей тока оптическими фоно-

нами. Если эффект увлечения носителей тока акустическими фононами хорошо известен, то эффект увлечения оптическими фононами считался пренебрежимо малым из-за малой дисперсии оптических фононов и, следовательно, их малой групповой скорости. В дисилициде железа в области остаточных лучей наблюдается достаточно насыщенный спектр, который может быть описан в многоосцилляторной модели (по данным разных авторов — 7 – 9 осцилляторов). В настоящее время известны довольно сильные осцилляторы в области частот 100 – 500  $\text{см}^{-1}$  (12.4 – 62 мэВ), что соответствует температурам (140 – 720 К). Этот диапазон соответствует области температур, в которой наблюдается необычная температурная зависимость термоэдс.

Нами теоретически рассмотрен эффект увлечения носителей тока оптическими фононами в полярных полупроводниках. При этом предполагалось, что как фононный, так и электронный спектры имеют параболический характер:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}, \quad \omega_{\mathbf{q}} = \omega_0 + a\mathbf{q}^2 \quad (1)$$

здесь  $m$  эффективная масса носителей тока, параметр  $a$  определяет дисперсию фононов,  $\epsilon$  и  $\mathbf{k}$  энергия и квазиимпульс электронов,  $\omega$  и  $\mathbf{q}$  частота и волновой вектор фононов.

Вычисления показывают, что в этом случае вклад увлечения оптическими фононами в термоэдс  $S_p$  выражается как:

$$S_p = \frac{2k_B \alpha a m \omega_0}{e \hbar v_{pa}^0} D(\eta, r, s), \quad (2)$$

здесь  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $\alpha$  - безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия,  $v_{pa}^0$  - константа, определяющая частоту процессов распада длинноволнового оптического фонона на два акустических,  $\eta = \hbar\omega_0 / k_B T$ ,  $r$  - параметр рассеяния (например, для рассеяния на акустических фононах  $r = -1/2$  и для рассеяния на ионизованных примесях  $r=3/2$ ). Безразмерный параметр  $s$  определяет относительную значимость взаимодействия носителей тока с оптическими фононами и с "дефектами": когда рассеяние фононов на дефектах достаточно велико  $s \rightarrow 0$ . Функция  $D(\eta, r, s)$  определяет температурную зависимость вклада увлечения носителей тока оптическими фононами в термоэдс. Когда  $s \rightarrow 0$  эта функция может быть обозначена как  $D(\eta, r)$ . Она может быть выражена через функции Бесселя и в предельном случаях  $\eta \ll 2$  и  $\eta \gg 2$  она может быть выражена явно:

$$D(\eta, r) \rightarrow \frac{\sqrt{\pi}}{\Gamma(r + 5/2)} \eta^{r+2} e^{-\eta} \quad \eta \gg 2 \text{ (низкие температуры)} \quad (3)$$

$$D(\eta, r) \rightarrow \frac{\Gamma(r+2)}{2\Gamma(r+5/2)} \eta^{3/2} \quad \eta \ll 2 \text{ (высокие температуры)} \quad (4)$$

здесь  $\Gamma(t)$  - гамма-функция.

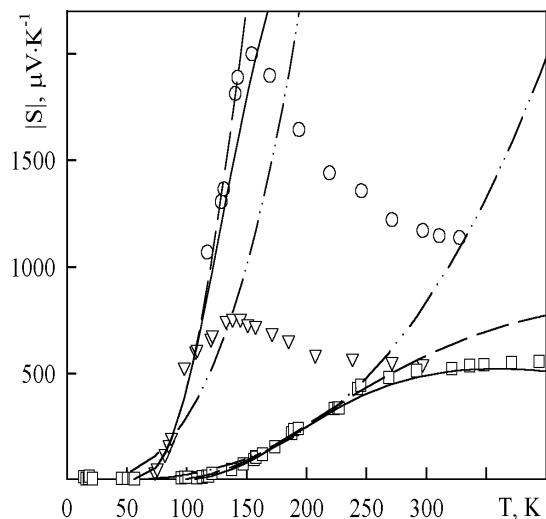


Рис.3 Сравнение температурных зависимостей абсолютной величины термоэдс с теоретическими оценками для ряда образцов  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>:  $\square$  - FeSi<sub>2</sub> <1%Mn>,  $\circ$  - FeSi<sub>2</sub>, Fe высокой чистоты [2],  $\nabla$  - FeSi<sub>2</sub>, Fe низкой чистоты [2]. Сплошные линии - подгонка по (3) с  $r=3/2$ , а прерывистая линия - это то же с  $r=-1/2$ . Штрих-пунктирная линия показывает зависимость  $T^3$ .

На рис.3 показано сравнение экспериментально измеренной термоэдс чистого и легированного марганцем  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> с ее теоретическим значением (2) вычисленным в приближении (3).

Как видно из рис.3 существует хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими зависимостями в области резкого роста термоэдс. Следует отметить, что отсутствует согласие между экспериментом и зависимостью  $T^3$ , которая характерна для увлечения носителей тока акустическими фононами. Значение  $T_0=675$  К для чистого  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> очень близко к чистоте продольных оптических фононов, которая определена из спектров отражения поли- (698 К [8] и монокристаллов (674 К [9]) FeSi<sub>2</sub>. Это позволяет предположить, что основной механизм рассеяния носителей тока это рассеяние на акустических фононах ( $r=0.5$ ).

Существует сильная зависимость термоэдс от содержания примесей. Образцы, приготовленные из железа высокой и не очень высокой чистоты, имеют термоэдс противоположных знаков и значительно отличающуюся по абсолютной величине [2]. Тем не менее, рост термоэдс при  $\sim 100$  К для обоих образцов может быть описан одной формулой (3) с одинаковыми параметрами. Легирование (например, марганцем) приводит к значительному смещению температурной зависимости термоэдс в область более высоких температур. Сравнительное измере-

ние спектров отражения в области полосы остаточных лучей образцов чистого FeSi<sub>2</sub> и с добавлением 1% Mn, изготовленных в одинаковых условиях показывает существенное различие их спектров отражения, что качественно подтверждает взаимосвязь фононного спектра и термоэдс.

Рассмотрим возможность использовать эффект увлечения носителей тока оптическими фононами для создания высокоэффективных термоэлектриков. Оценим вклад фононного увлечения в термоэдс (2). Типичное значение  $V_{pa}^0$  составляет  $V_{pa}^0 \sim 10^{-3} \omega_0$  (см., например [10, 11]). Можно предположить, что  $\alpha \approx 0.5$  и  $am/\hbar \sim 0.1$ . Следовательно,

$$S_p \approx 2 \frac{k_B}{e} 0.5 \cdot 0.1 \cdot 10^3 \approx 8 \text{ мВ/К.}$$

Это значение соответствует подгоночному параметру  $S_0$  в два раза меньше, чем полученное в расчетах. Если электропроводность около 7 Сим/см и теплопроводность примерно 3 Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, тогда

$$Z \sim 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}$$

и, если  $T_{\max} \approx 200$  К, тогда

$$ZT \sim 3.$$

Таким образом, использование эффекта увлечения носителей тока оптическими фононами является весьма перспективным путем для создания более эффективных термоэлектриков. Даже если наши оценки завышены по сравнению с реальной возможностью увеличения термоэлектрической эффективности, необходимо искать новые материалы, в которых существует эффект увлечения оптическими фононами и изучать этот эффект более детально.

**Глава 3** посвящена исследованию материалов на основе высшего силицида марганца.

Высший силицид марганца (ВСМ-MnSi<sub>1.71-1.75</sub>), обладая даже в нелегированном состоянии достаточно высокой термоэлектрической эффективностью, представляет хорошую основу для разработки эффективного термоэлектрика р-типа [12]. По электрическим свойствам ВСМ является самолегированным полупроводником с высокой концентрацией дырок ( $p \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) и относительно низкой их подвижностью ( $\mu_p \sim 10 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при  $T=300$  К) [13].

Особенности кристаллической структуры ВСМ исследовались в ряде работ, обзор которых приведен в [14]. К настоящему времени установлено, что ВСМ имеет тетрагональную ячейку, вытянутую вдоль оси С (пространственная группа  $D_{2d}$ ).

В [15] было показано, что все семейство известных кристаллических структур ВСМ может быть описано на основе представлений о сравнительно жесткой подрешетке марганца и более подвижной подрешетке кремния. Но исследование

структуры методом электронной микроскопии [16, 17] показало, что в ряде случаев при комнатной температуре параметры подъячеек марганца и кремния являются несоизмеримыми. В [16] показано, что переход от соразмерной структуры к несоизмерной происходит не при строго определенной температуре, а постепенно и необратимо. Из теории несоизмерного состояния показано, что такая ситуация при жесткой подрешетке Mn и более мобильной подрешетке Si и  $T > 0$  неравновесна, и система должна разбиться на ряд почти соразмерных областей, разделенных участками, состав которых сильно отличается от среднего [18]. В случае ВСМ возникающая так называемая солитонная структура приводит к "полосчатой" микроструктуре (периодической гетерогенизации) и сильной анизотропии всех физических свойств, что имеет важное значение при разработке эффективных термоэлектриков на основе этого соединения.

Характерной особенностью кристаллов ВСМ, выращенных как по методу Чохральского так и по методу Бриджмена в различных лабораториях является наличие четко выраженных плоскостей скола и правильная система выделений второй фазы в виде тонких слоев [18]. Наличие слоистых выделений моносилцида не нарушает монокристалличности кристаллов ВСМ, что подтверждается данными рентгеноструктурных исследований и дифракции нейтронов. Большинство образцов ВСМ имеет полуширину кривой качания менее 0.5 градуса, а на лучших образцах она не превышала единиц минут. Во многих работах показано, что система плоскостей ориентирована перпендикулярно оси С. При получении ВСМ газотранспортной реакцией (при  $T \sim 1150$  К) никаких выделений второй фазы не было выявлено. Введение некоторых примесей и термообработка приводят к изменению микроструктуры ВСМ.

Высший силицид марганца обладает значительной анизотропией явлений переноса. Установлено, что анизотропия термоэдс порядка  $S_{\perp}/S_{\parallel} \cong 1.7$  ( $S_{\perp}$ ,  $S_{\parallel}$  - термоэдс поперек и вдоль оси С, соответственно), слабо зависит от состава ВСМ. Анизотропия электропроводности  $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$  при 300 К достигает 5-10 и анизотропия теплопроводности  $\kappa_{\perp}/\kappa_{\parallel}$  доходит до 2.

Существенной особенностью легирования ВСМ является тот фактор, что уменьшение теплопроводности материала ограничено снизу теплопроводностью чистого ВСМ вдоль оси С. На рис.4 в качестве примера приведены температурные зависимости теплопроводности кристаллов ВСМ с добавлением железа. Как видно из рис.4, все зависимости расположены между теплопроводностью ВСМ, измеренной параллельно оси С и перпендикулярно ей.

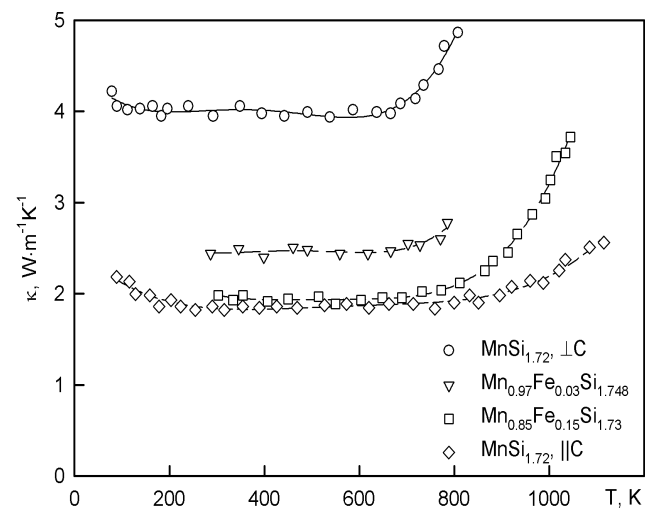


Рис.4 Температурные зависимости теплопроводности твердых растворов  $Mn_{1-x}Fe_xSi_{-1.7}$  с различной концентрацией ди-силицида железа, по сравнению с теплопроводностью чистого ВСМ.

Нами исследовалось влияние замещения до 1 ат.% кремния германием на микроструктуру и кинетические свойства монокристаллов ВСМ, приготовленных по методу Бриджмена. Влияние германия исследовалось для образцов с одинаковой предысторией, чтобы исключить воздействие термообработки. Все образцы представляли собой цилиндры длиной 30-40 мм и диаметром 11 мм. Все образцы шлифовались вдоль образующей, так чтобы образовать плоскость шириной 2-3 мм. Полученная плоскость механически полировалась, а затем протравливалась, для выявления микроструктуры. На большинстве образцов наблюдалась система полос близкая к регулярной, причем ориентация полос была неизменной по всей длине образца, доступной для наблюдения (около 2 см). Введение германия приводит к экспоненциальному уменьшению расстояния вдоль оси С между слоями, которое может быть описано формулой:

$$d = 1.49 + 18.71 \cdot \exp(-1564.8x) \text{ (мкм)} \quad (5)$$

Изменению расстояния между слоями соответствует рост электропроводности при незначительном изменении термоэдс, а также изменение характера температурной зависимости теплопроводности вдоль и поперек оси С (Рис.5).



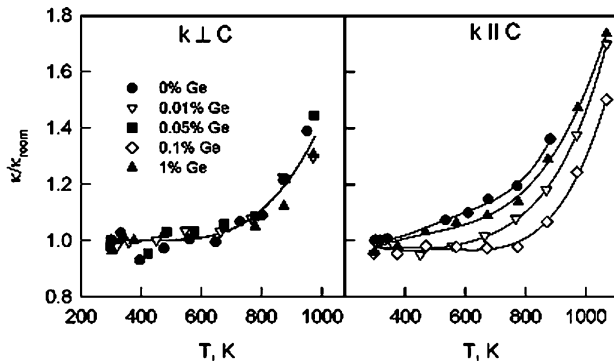


Рис.5 Температурные зависимости относительной теплопроводности монокристаллов ВСМ, легированных Ge, вдоль и поперек оси С.

Таким образом, показано, что существует взаимосвязь между расстоянием между слоями второй фазы и кинетическими свойствами ВСМ. Эта взаимосвязь может быть качественно объяснена, если предположить, что выделения второй фазы являются потенциальными барьерами, препятствующими распространению носителей энергии и заряда. При достаточно малом расстоянии между потенциальными барьерами (меньше длины свободного пробега) носители заряда с малой энергией испытывают дополнительное рассеяние и их подвижность уменьшается. При дальнейшем сближении барьеров подвижность носителей заряда становится пренебрежимо малой. В предельном случае эту ситуацию можно описать, как существование некоторой критической энергии  $E_c$ , такой что при энергии носителей заряда  $E > E_c$  их подвижность  $u$  остается обычной зонной подвижностью, а при  $E < E_c$  —  $u=0$ . Нами рассмотрен вопрос, как такая ситуация влияет на термоэлектрическую эффективность.

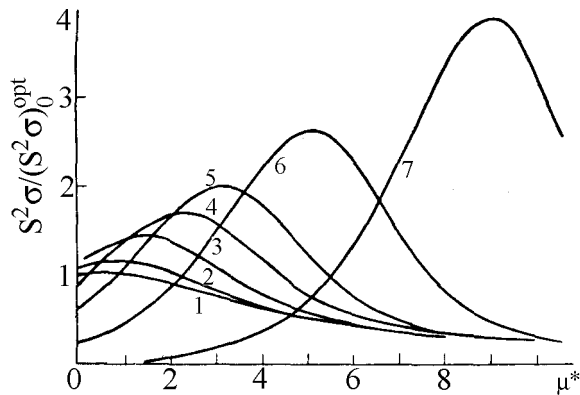


Рис.6 Зависимость отношения  $S^2\sigma$  в системе с порогом подвижности к оптимальной величине  $S_0^2\sigma_0$  в случае параболической зоны при  $x_c = 0$  от уровня Ферми  $\mu^*$  при различных  $x_c$ .  $x_c$ : 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 3, 5 — 4, 6 — 5, 7 — 10.

Результаты расчета параметра мощности ( $S^2\sigma$ ) для различных  $\mu^*=E_F/k_B T$  и  $x_c=E_c/k_B T$  приведены на рис.6. В качестве сравнительной характеристики было

взято максимальное значение параметра мощности при  $\mu^*=0$ ,  $x_c=0$  для стандартной зоны. к оптимальному  $S_0^2\sigma_0$  для стандартной зоны. Этот рисунок показывает, что максимум  $S^2\sigma$  растет с  $x_c$ , так как растет фермиевский импульс ( $P_F$ ), а следовательно, и электропроводность, и хотя оптимальная термоэдс при этом несколько падает, общий выигрыш в  $S^2\sigma$  сохраняется.

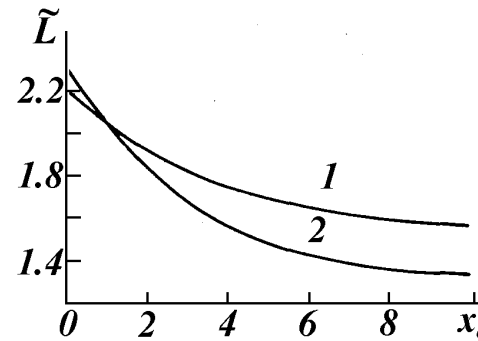


Рис.6 Зависимость числа Лоренца от  $x_c$  при  $\mu^*=x_c$  (1) и при оптимальном положении уровня Ферми (2).

На рис. 6 приведена зависимость числа Лоренца в системе с порогом подвижности  $\tilde{L} = (e/k_B)^2 \kappa_e / (\sigma \cdot T)$  от  $x_c$  при  $\mu^*=x_c$ , и положении уровня Ферми, отвечающем максимальному значению параметра термоэлектрической мощности  $S^2\sigma$ . Из рисунка видно, что в системе с порогом подвижности может быть получено существенное уменьшение электронной компоненты теплопроводности при оптимальном положении уровня Ферми, что при выигрыше в  $S^2\sigma$  позволяет надеяться на существенное повышение термоэлектрической эффективности.

Дополнительным благоприятным с точки зрения термоэлектричества обстоятельством для обсуждаемых систем является существенное понижение решеточной теплопроводности из-за усиленного фоновонного рассеяния на неоднородностях кристаллической структуры.

Введение достаточно большого количества примеси, обеспечивающего ситуацию близкую к порогу подвижности, позволяет заметно увеличить термоэлектрическую эффективность материала на основе ВСМ. Сложное легирование, когда легирующие примеси обеспечивают как оптимизацию структуры энергетических барьеров, так и оптимальное положение уровня Ферми позволяет получить достаточно эффективный материал на основе ВСМ. На рис. 7 приведены температурные зависимости ряда термоэлектрических материалов на основе ВСМ, разработанных с учетом вышеизложенных принципов.

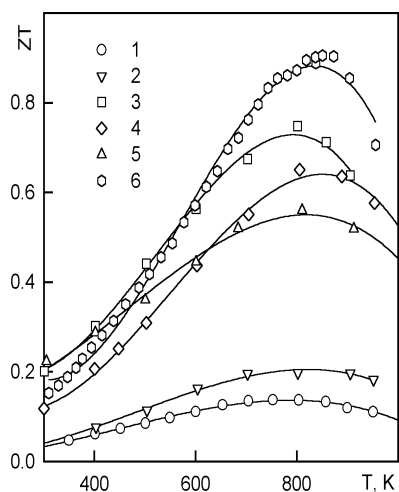


Рис.7 Температурные зависимости термоэлектрической эффективности сложнoleгированных материалов на основе BCM.

- 1 -  $\text{MnSi}_{1.733}$  (||C);
- 2 -  $\text{MnSi}_{1.733}$  (⊥C);
- 3 -  $\text{Mn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}[(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_{1.75}]_{0.99}\text{Al}_{0.01}$ ;
- 4 -  $\text{Mn}_{0.97}\text{Re}_{0.03}(\text{Si}_{1.745}\text{Ge}_{0.005})_{0.99}\text{Al}_{0.01}$ ;
- 5 -  $\text{Mn}(\text{Si}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_{1.75}$ ;
- 6 -  $\text{Mn}_{0.99}\text{W}_{0.01}[(\text{Si}_{0.99}\text{Ge}_{0.01})_{1.75}]_{0.99}\text{Sc}_{0.01}$ .

Поскольку эффективного материала n-типа на основе BCM получить не удалось, то нами исследовалось родственное соединение  $\text{Mn}_4\text{Al}_3\text{Si}_5$ , которое в чистом виде представляет собой полупроводник n-типа. Это соединение, как показано нами, характеризуется сильным межзонным рассеянием, что приводит к различию знаков термоэдс и коэффициента Холла в широком интервале температур. К сожалению, этот материал недостаточно эффективен, чтобы использоваться в паре с BCM.

Поскольку термоэлектрики на основе соединений кремния за редким исключением не имеют равноценных материалов n- и p-типа, а иногда и вовсе невозможно создать сколь-нибудь эффективный материал противоположного типа проводимости, то в работе рассмотрен ряд вопросов подбора в пары материалов с сильно различающимися свойствами. Показано, что из двух возможных материалов для ветви второго знака (с меньшей эффективностью) иногда выгоднее использовать материал с меньшей эффективностью, но со значительно большей электропроводностью, чем материал основной ветви.

Полученные результаты применены к разработке термоэлементов с р-ветвью на основе BCM. Разработан ряд термоэлементов и термоэлектрических модулей, испытания которых подтвердили правильность избранного подхода.

**Глава 4** посвящена вопросам разработки термоэлектриков на основе твердых растворов соединений  $\text{Mg}_2\text{X}$ . Одними из наиболее перспективных материалов, удовлетворяющих требованиям экологической безопасности, дешевизны и отсутствия в составе дефицитных компонентов являются термоэлектрики на основе соединений  $\text{Mg}_2\text{X}$  (X - Si, Ge, Sn, Pb).

Соединения  $\text{Mg}_2\text{X}$  обладают оптимальными значениями ширины запрещенной зоны для низко- и среднетемпературного диапазона температур и достаточно высокими значениями подвижностей носителей тока и температур плавления. Однако, наряду с благоприятным комплексом электрофизических и физико-химических свойств, все эти соединения обладают высокими значениями теплопроводности, что делает малоэффективным применение их в термоэлектрических устройствах в чистом виде и приводит к необходимости исследования термоэлектрических свойств твердых растворов между ними.

Преыдушими исследованиями установлены ширина запрещенной зоны  $E_g$ , ее температурный коэффициент  $dE_g/dT$ , эффективные массы в зоне проводимости  $m_n$  и валентной зоне  $m_p$ , подвижности электронов  $u_n$  и дырок  $u_p$  при комнатной температуре, а также теплопроводность кристаллической решетки  $\kappa_l$  соединений  $\text{Mg}_2\text{X}$ . Установлено, что зонная структура всех соединений вблизи уровня Ферми может быть описана одной схемой (рис.8).

Хотя зонная структура соединений  $\text{Mg}_2\text{X}$  рассчитывалась неоднократно, до недавнего времени было не ясно, действительно ли минимумы зоны проводимости в  $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}_2\text{Ge}$  и в  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  имеют различное происхождение. Нашими расчетами впервые показано, что минимумы зоны проводимости в  $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}_2\text{Ge}$  образованы состояниями Si/Ge, а в  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  — состояниями Mg.

Поскольку сами соединения  $\text{Mg}_2\text{X}$  недостаточно эффективны, то, как уже сказано выше, необходимо исследовать твердые растворы на их основе.  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  образуют непрерывный ряд твердых растворов, а две другие пары ( $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Mg}_2\text{Sn}$  и  $\text{Mg}_2\text{Ge}-\text{Mg}_2\text{Sn}$ ) характеризуются ограниченными, но достаточно широкими областями существования твердых растворов (рис. 9).

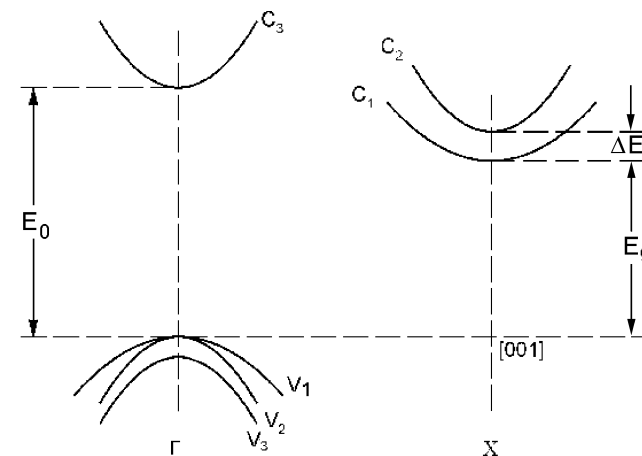


Рис.8 Обобщенная зонная структура соединений  $\text{Mg}_2\text{X}$

$Mg_2Si$  и  $Mg_2Sn$  имеют максимальную разницу в молекулярной массе, и, соответственно, твердые растворы в этой системе имеют наименьшую теплопроводность кристаллической решетки. Поэтому система  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  по сравнению с двумя другими по этому параметру является более перспективной для создания хороших термоэлектрических материалов.

Другой фактор, благоприятствующий выбору указанной выше системы, связан с особенностью зонной структуры этих материалов. Из рис.8 видно, что зона проводимости соединений  $Mg_2X$  состоит из двух подзон. Как сказано выше, минимумы зоны проводимости  $Mg_2Si/Mg_2Ge$  и  $Mg_2Sn$  имеют разный генезис. Более того, при переходе от  $Mg_2Si/Mg_2Ge$  к  $Mg_2Sn$  происходит перемена относительного положения этих подзон. То есть, в твердых растворах  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  и  $Mg_2Ge_{1-x}Sn_x$  существуют составы, у которых эти подзоны при некоторой температуре находятся на одинаковом расстоянии от валентной зоны.

В какой области составов происходит инверсия двух зон проводимости, показывает рис. 9, где представлено энергетическое положение неэквивалентных экстремумов зоны проводимости относительно вершины валентной зоны в зависимости от состава для всех трех систем твердых растворов. Видно, что область инверсии зон смещена в сторону соединения  $Mg_2Sn$ . Отмеченная особенность зонного спектра подтверждается нашими расчетами эффективной массы плотности состояний, сделанными на основе результатов измерений коэффициентов Холла и термоэдс.

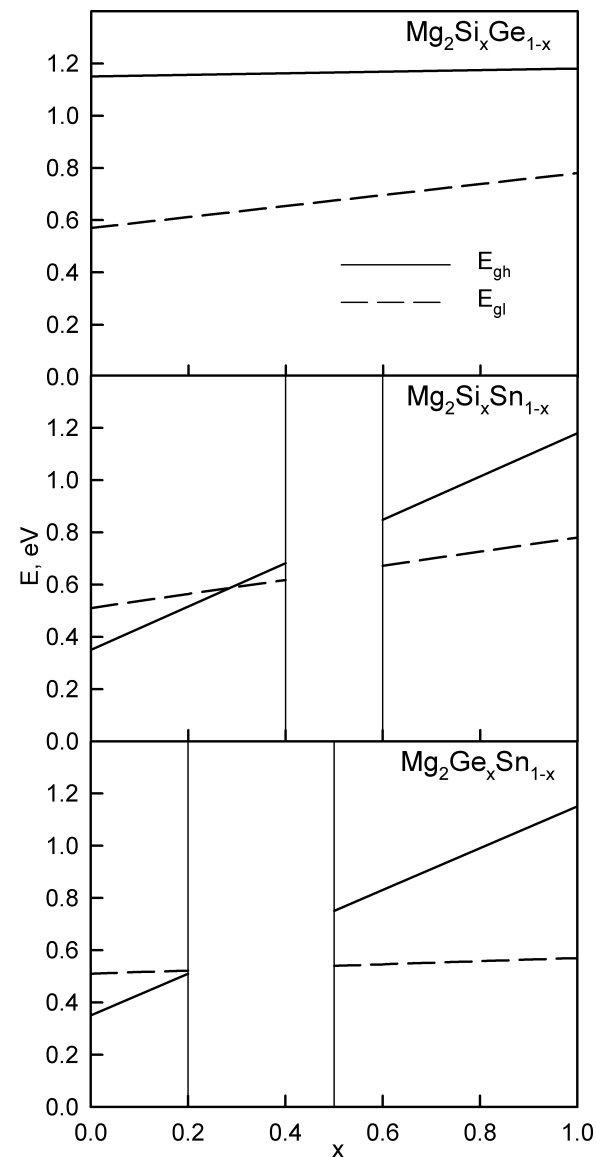


Рис.9 Энергетическое положение неэквивалентных экстремумов зоны проводимости относительно вершины валентной зоны в зависимости от состава для 3-х систем твердых растворов. В областях, где линии отсутствуют, однофазные твердые растворы не обнаружены.

С учетом всех приведенных выше данных, в качестве основы для разработки новых термоэлектриков была выбрана система твердых растворов  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ .

Ранее, в этой системе, наиболее полно был исследован твердый раствор  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}$ . Наибольшая термоэлектрическая эффективность при рабочих температурах в этом твердом растворе составила  $(1.1-1.2) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  в интервале температур (650-800) К.

Главным физическим резервом повышения термоэлектрической эффективности в сплавах данной системы является обеспечение оптимального вклада зоны тяжелых электронов в явления переноса заряда. Анализ экспериментальных результатов для твердого раствора  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}$  показал, что зазор между  $S$ -зонами в этом материале превышает оптимальное значение, поэтому положительный эффект от присутствия тяжелых электронов наблюдается при высоких температурах в сильно легированных образцах. Естественно, что для уменьшения  $\Delta E$  необходимо увеличение доли  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  в сплавах.

Из общих соображений ясно, что при наличии невырожденных экстремумов зоны проводимости (валентной) необходимо, чтобы энергетический зазор, разделяющий экстремумы, должен быть невелик. Но *a priori* не ясно, какой зазор оптимален и какое расположение экстремумов с разной эффективной массой более выгодно. Для решения этого вопроса необходимо оценить влияние на термоэлектрическую эффективность расположения экстремумов по энергии и зазора между ними.

Основными предположениями при этих оценках были следующие: рассмотрены две сферически изотропные зоны проводимости с параболическим законом дисперсии. Основным механизмом рассеяния считаем рассеяние на акустических фоновых, что, как правило, справедливо для термоэлектрических генераторных материалов, работающих при относительно высоких температурах. Для температурной зависимости теплопроводности кристаллической решетки твердых растворов используем зависимость, характерную для концентрированных твердых растворов  $\kappa_{ph} \sim T^{1/2}$  [19]. В исследуемых твердых растворах реализуется зависимость, очень близкая к этой. При расчетах использовались параметры  $b_i = \sigma_{0i} / \sigma_{01}$ , ( $b_1 \equiv 1$ ) — параметр, характеризующий подвижность электронов в  $i$ -той зоне по сравнению с первой зоной и  $\beta = k_B^2 T \sigma_{01} / (\kappa_{ph} e^2)$  — параметр, связанный с качеством материала.

На рис.10 приведены зависимости максимальной термоэлектрической эффективности при оптимальном положении уровня Ферми  $Z(\mu^*_{opt})T$  от относительного положения минимумов двух зон проводимости. Максимальная термоэлектрическая эффективность достигается, когда энергетическое положение минимумов двух зон совпадает ( $\Delta E^* = 0$ ).

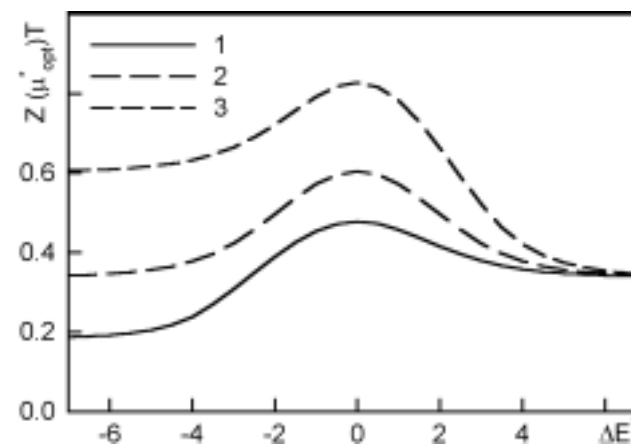


Рис.10 Зависимость оптимальной термоэлектрической эффективности  $Z(\mu^*_{opt})T$  от относительного энергетического положения второй зоны проводимости  $\Delta E^*$  при  $\beta=0.1$ . 1 —  $b=0.5$ , 2 —  $b=1.0$ , 3 —  $b=2.0$ .

Обычно в твердых растворах отношение эффективных масс не зависит от состава твердого раствора, а изменить можно только энергетический зазор между экстремумами зон. Если получить твердый раствор, в котором  $\Delta E^* = 0$  невозможно, или такое состояние в нем реализуется только при определенной температуре (из-за различного смещения экстремумов зон при изменении температуры), то предпочтительной для получения высоких значений  $ZT$  является ситуация, когда выше расположен минимум зоны проводимости с большей эффективной массой (т.е.  $\Delta E^* > 0$  при  $b < 1$  и  $\Delta E^* < 0$  при  $b > 1$ , см. рис.10).

В работе была проведена отработка технологии получения твердых растворов  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ , получены твердые растворы с  $x=0.4$  и  $x=0.6$  с большим набором концентраций электронов и изучены их транспортные свойства в широком интервале температур (300 – 850) К. Проведенные исследования показали возможность разработки высокоэффективных термоэлектриков на основе твердых растворов  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ . Исследованы также возможности создания термоэлектриков на основе четверных твердых растворов.

На рис. 11 показан наилучший материал, разработанный за время настоящей работы, по сравнению с лучшим реально используемыми термоэлектриками  $n$ -типа и лучшим материалом на основе твердых растворов  $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Mg}_2\text{Sn}$ , который был известен до начала настоящей работы. Как можно видеть, разработанный термоэлектрик является лучшим в температурном диапазоне 580 – 830 К, и практически во всем температурном диапазоне он более чем в полтора раза лучше, чем материал, известный до начала настоящей работы.

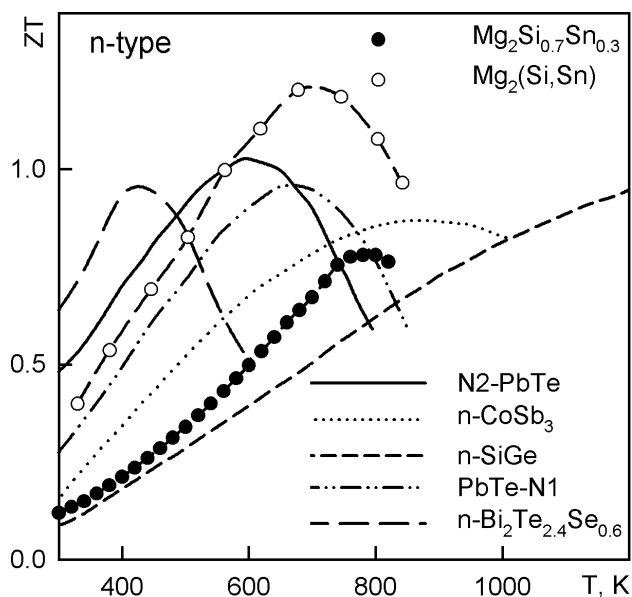


Рис.11 Наилучший материал, разработанный за время настоящей работы ( $Mg_2(Si,Sn)$ ) по сравнению с лучшими реально используемыми термоэлектриками n- типа и лучшим материалом на основе твердых растворов  $Mg_2Si-Mg_2Sn$ , который был известен до начала настоящей работы ( $Mg_2Si_{0.7}Sn_{0.3}$ ).

Изучена возможность создания эффективного материала p-типа на основе твердых растворов  $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$  и  $Mg_2Ge_{0.4}Sn_{0.6}$  при легировании их элементами третьей группы. Показано, что в этом случае вполне возможно создать термоэлектрики p-типа, которые могут эффективно использоваться в паре с наиболее эффективными термоэлектриками n-типа на основе твердых растворов соединений  $Mg_2X$ .

**В Заключение** приводятся основные результаты и выводы. Они сводятся к следующему:

Показано, что в материалах на основе соединений кремния возможно значительное повышение термоэлектрической эффективности за счет оптимизации энергетического спектра носителей тока.

Проведены экспериментальные и теоретические исследования твердых растворов соединений  $Mg_2X$  в широком диапазоне составов твердых растворов и концентраций носителей тока.

На основе предложенного подхода разработан термоэлектрический материал n-типа, который является лучшим в температурном диапазоне 580 – 830 К, и практически во всем температурном диапазоне он более чем в полтора раза лучше, чем аналогичный материал, известный до начала настоящей работы.

Показано, что существование порога подвижности в полупроводниках может приводить к существенному увеличению термоэлектрической эффективности.

Усовершенствована система легирования и разработан термоэлектрический материал p-типа на основе высшего силицида марганца, термоэлектрическая эффективность которого в интервале температур 600-850 К значительно превосходит ранее достигнутую в материалах на основе ВСМ.

Определены условия достижения максимальной термоэлектрической эффективности в полупроводниках с двумя зонами проводимости (валентными), разделенными небольшим энергетическим зазором.

Показано, что эффект увлечения носителей тока оптическими фононами может приводить к существенному увеличению термоэлектрической эффективности.

Показано, что наиболее вероятной причиной особенностей явлений переноса в  $\beta-FeSi_2$  является эффект увлечения носителей тока оптическими фононами.

Исследовано влияние различных факторов на слоистую микроструктуру в ВСМ и показано, что она может быть целенаправленно изменена за счет соответствующего введения примесей. Изменение микроструктуры влияет не только на уровень термоэлектрических свойств, но и на их температурную зависимость.

Разработана методика анализа оптических свойств полуметаллов и сильно легированных полупроводников, не имеющих окна прозрачности в спектре поглощения. Предложен новый метод коррекции фазы при обработке спектров отражения по соотношениям Крамерса-Кронига, при использовании которого спектр поглощения определяется только на основе исследования отражения.

Проведено комплексное исследование термоэлектрических параметров и оптических свойств моносилицида кобальта и его твердых растворов  $NiSi$  и  $FeSi$ , которое позволило определить параметры электронного спектра носителей тока вблизи уровня Ферми и показало направление воздействия на материал для повышения его термоэлектрической эффективности.

На основании исследования влияния гидростатического сжатия на термоэдс и электропроводность моносилицида кобальта и его твердых растворов с моносилицидом железа при давлениях до 1.2 ГПа при комнатной температуре впервые установлено, что уменьшение постоянной решетки на 1% приводит к уменьшению энергии перекрытия на 0.013 эВ.

При рассмотрении возможности создания эффективного термоэлектрического материала n-типа на основе силицидов марганца исследованы эффекты переноса тепла и заряда соединения  $Mn_4Al_3Si_5$ . Показано, что в широком температурном диапазоне наблюдаются различные знаки термоэдс и коэффициента Холла. Проведенный анализ показал, что наиболее вероятной причиной этого эффекта является сильное межзонное рассеяние носителей тока.

Исследована возможность создания эффективного термоэлектрика p-типа на основе твердых растворов соединений  $Mg_2X$ . Показано, что в этом случае вполне возможно создать термоэлектрики p-типа, которые могут эффективно использо-

ваться в паре с наиболее эффективными термоэлектриками p-типа на основе твердых растворов соединений  $Mg_2X$ .

**Основные результаты опубликованы в работах:**

1. Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Eremin I.S., Gurieva E.A. Thermoelectrics on the Base of Solid Solutions of  $Mg_2B^{IV}$  Compounds ( $B^{IV} = Si, Ge, Sn$ ). *Thermoelectric Handbook. Macro to Nano*, ed. by Rowe D.M. 2005, CRC. Taylor & Francis, Boca Raton London New York, P.29-1- 29-11.
2. Fedorov M.I., Zaitsev V.K. Thermoelectric of Transition Metal Silicides. *Thermoelectric Handbook. Macro to Nano*, ed. by Rowe D.M. 2005, CRC. Taylor & Francis, Boca Raton London New York, P.31-1- 31-19.
3. Zaitsev V.K., Ktitorov S.A., Fedorov M.I. Low Carrier Mobility Materials for Thermoelectric Application. *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by Rowe D.M. 1995, N.Y., CRC press, P.311-319.
4. Fedorov M.I., Zaitsev V.K. Semimetals as Materials for Thermoelectric Generators. *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by Rowe D.M. 1995, N.Y., CRC press, P.321-328.
5. Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Gurieva E.A., Eremin I.S., Konstantinov P.P., Samunin A.Yu., Vedernikov M.V. Highly effective  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  thermoelectrics. *Phys. Rev. B*, 2006, V.74, N.4, P.045207
6. Федоров М.И., Зайцев В.К., Еремин И.С., Гуриева Е.А., Бурков А.Т., Константинов П.П., Ведерников М.В., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н., Шабалдин А.А. Кинетические свойства твердых растворов р-типа  $Mg_2X_{0.4}Sn_{0.6}$  ( $X=Si, Ge$ ). *ФТТ*, 2006, Т.48, В.8, С.1402-1406.
7. Aoyama I., Fedorov M.I., Zaitsev V.K., Solomkin F.Yu, Eremin I.S., Samunin A.Yu., Mukoujima M., Sano S., Tsuji T. Effects of Ge Doping on Micromorphology of MnSi in  $MnSi_{1.7}$  and on Their Thermoelectric Transport Properties. *Jap. J. of Appl. Phys.*, 2005, V.44, N.12, P.8562-8570.
8. Петрова Л.И., Дудкин Л.Д., Федоров М.И., Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Еремин И.С. Диффузионные процессы в контакте  $MnSi_{1.75}/Cr$ . *Неорг. материалы*, 2004, Т.40, В.6, С.650-655.
9. Петрова Л.И., Дудкин Л.Д., Федоров М.И., Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Еремин И.С. Исследование физико-химического взаимодействия в контакте высшего силицида марганца с хромом. *ЖТФ*, 2002, Т.72, В.5, С.38-41.
10. Петрова Л.И., Дудкин Л.Д., Хломов В.С., Федоров М.И., Зайцев В.К., Соломкин Ф.Ю. Хром как антидиффузионный слой в контактах высшего силицида марганца с никелем. *ЖТФ*, 2000, Т.70, В.5, С.119-121.
11. Федоров М.И., Попов В.В., Еремин И.С., Зайцев В.К. Кинетические коэффициенты полупроводниковой фазы дисилицида железа при низких температурах. *ФТТ*, 2000, Т.42, В.7, С.1201-1204.
12. Иванов Ю.В., Зайцев В.К., Федоров М.И. Вклад неравновесных оптических фононов в эффекты Пельтье и Зеебека в полярных полупроводниках. *ФТТ*, 1998, Т.40, В.7, С.1209-1215.
13. Федоров М.И., Зайцев В.К., Соломкин Ф.Ю., Ведерников М.В. Термоэлектрические элементы на основе соединений кремния с переходными металлами. *Письма в ЖТФ*, 1997, Т.23, В.15, С.64-69.
14. Зайцев В.К., Федоров М.И. Особенности оптимизации параметров и энергетические возможности термоэлектрических материалов на основе соединений кремния. *ФТП*, 1995, Т.29, В.5, С.946-960.
15. Зайцев В.К., Ордин С.В., Федоров М.И., Целищев В.А. Плазменное отражение в дисилициде хрома. *ФТТ*, 1992, Т.34, В.5, С.1645-1646.
16. Власов А.В., Енгальчев А.Э., Зайцев В.К., Иванов В.Ю., Ктиторов С.А., Марчук Н.Д., Ордин С.В., Федоров М.И. Несоразмерность структуры и свойства высшего силицида марганца. *Силициды, Труды ИОФАН*. Т.32. 1991, М., Наука, С.89-109.
17. Федоров М.И., Калязин А.Е., Зайцев В.К., Енгальчев А.Э. Явления переноса в соединении  $MnAl_{0.75}Si_{1.25}$ . *ФТТ*, 1989, Т.31, В.6, С.3071-3077.
18. Зайцев В.К., Федоров М.И., Рахимов К.А., Енгальчев А.Э., Попов В.В. Решеточная теплопроводность и спектры отражения высшего силицида марганца и некоторых твердых растворов на его основе. *ФТТ*, 1984, Т.26, В.3, С.819-824.
19. Зайцев В.К., Федоров М.И., Зюзин А.Ю. О термоэлектрической эффективности материалов на основе моносилицида кобальта. *Гелиотехника*, 1981, В.4, С.18-21.
20. Алексеева Г.Т., Зайцев В.К., Петров А.В., Тарасов В.И., Федоров М.И. Электрические свойства и теплопроводность моносилицида кобальта и твердых растворов  $Co_{1-x}Fe_xSi$  и  $Co_{1-x}Ni_xSi$ . *ФТТ*, 1981, Т.23, В.10, С.2888-2893.
21. Зайцев В.К., Петров Ю.В., Федоров М.И. Кинетические свойства и термоэлектрические параметры частично неупорядоченных систем с порогом подвижности. *ФТП*, 1979, Т.13, В.7, С.1359-1363.
22. Зайцев В.К., Ордин С.В., Тарасов В.И., Федоров М.И. Оптические свойства высшего силицида марганца. *ФТТ*, 1979, Т.21, В.8, С.2517-2520.
23. Зайцев В.К., Петров Ю.В., Федоров М.И. Электронная теплопроводность в системах с порогом подвижности. *ФТП*, 1979, Т.13, В.10, С.2025-2026.
24. Зайцев В.К., Федоров М.И., Ордин С.В., Тарасов В.И. Плазменное отражение  $CoSi$  в интервале температур 80 - 300 К. *ФТТ*, 1978, Т.20, В.5, С.1541-1544.
25. Зайцев В.К., Федоров М.И. О корректировке фазы в анализе Крамерса - Кронига. *Опт. и спектр.*, 1978, Т.44, В.6, С.1186-1189.

26. Зайцев В.К., Федоров М.И., Тарасов В.И., Адилбеков А. Плазменное отражение в CoSi и твердых растворах  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ . *ФТТ*, 1977, Т.19, В.6, С.1707-1710.
27. Зайцев В.К., Федоров М.И., Тарасов В.И. Оптические свойства CoSi и некоторых твердых растворов на его основе в области межзонных переходов. *ФТТ*, 1977, Т.19, В.11, С.3427-3430.
28. Fedorov M.I., Zaitsev V.K., Vedernikov M.V., Some peculiarities of development of efficient thermoelectrics based on silicon compounds, *XXV International Conference on Thermoelectrics, Proceedings ICT'06*, IEEE, 2006, P.111-115.
29. Fedorov M.I., Zaitsev V.K., Vedernikov M.V. Thermoelectrics on the base of the solid solutions of  $\text{Mg}_2\text{X}$  (X=Si,Ge,Sn) Compounds. *4th European Conference on Thermoelectrics. Proceedings*, ed. by Rowe D.M. 2006, Cardiff, Babrow Press, P.14.
30. Fedorov M.I., Zaitsev V.K., Isachenko G.N., Eremin I.S., Gurieva E.A., Burkov A.T., Konstantinov P.P., Shabaldin A.A. Kinetic Properties of p-type  $\text{Mg}_2\text{Ge}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$  Solid Solutions. *Proceedings ICT'05, XXIV International Conference on Thermoelectrics*, 2005, IEEE, P.110-113.
31. Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Gurieva E.A., Eremin I.S., Konstantinov P.P., Samunin A.Yu., Vedernikov M.V. Thermoelectrics of n-type with  $ZT > 1$  Based on  $\text{Mg}_2\text{Si}$ - $\text{Mg}_2\text{Sn}$  Solid Solutions. *Proceedings ICT'05, XXIV International Conference on Thermoelectrics*, 2005, IEEE, P.189-195.
32. Fedorov M.I., Gurieva E.A., Eremin I.S., Konstantinov P.P., Samunin A.Yu., Zaitsev V.K., Sano S., Rauscher L. Kinetic properties of solid solutions  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Ge}_y$ . *2nd European Conference On Thermoelectrics. Proceedings*, 2004, Krakow, AGH University of Science and Technology, P.72-74.
33. Fedorov M.I., Prokofieva L.V., Zaitsev V.K. Instabilities in atomic positions - a way for increasing the thermoelectric figure of merit. *2nd European Conference On Thermoelectrics. Proceedings*, 2004, Krakow, AGH University of Science and Technology, P.75-80.
34. Fedorov M.I., Zaitsev V.K., Eremin I.S., Gurieva E.A., Burkov A.T., Konstantinov P.P., Vedernikov M.V., Samunin A.Yu., Isachenko G.N. Kinetic properties of p-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$  solid solutions. *Twenty-second International Conference on Thermoelectrics. Proceedings of ICT'03*, 2003, IEEE, P.134-137.
35. Fedorov M.I., Pshenay-Severin D.A., Zaitsev V.K., Sano S., Vedernikov M.V. Features of conduction mechanism in n-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solutions. *Twenty-second International Conference on Thermoelectrics. Proceedings of ICT'03*, 2003, IEEE, P.142-145.
36. Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Burkov A.T., Gurieva E.A., Eremin I.S., Konstantinov P.P., Ordin S.V., Sano S., Vedernikov M.V. Some Features of the Conduction Band Structure, Transport and Optical Properties of n-type  $\text{Mg}_2\text{Si}$ - $\text{Mg}_2\text{Sn}$  Alloys. *Proceedings ICT'02, XXI International Conference on Thermoelectrics*, 2002, IEEE, P.151-154.
37. Fedorov M.I., Zaitsev V.K., Eremin I.S., Kartenko N.F., Konstantinov P.P., Popov V.V., Kurisu M., Nakamoto G., Souma T. Interconnection of Iron Disilicide Crystal Structure Parameters with its Thermoelectric Properties. *Proceedings of XX International Conference on Thermoelectrics (ICT 2001)*, Beijing, 2001, P.214-217.
38. Fedorov M.I., Solomkin F.Yu., Eremin I.S., Popov V.V., Kartenko N.F. Some Features of Iron Disilicide Use for Thermoelectric Generators. *Sixth European Workshop on Thermoelectrics of the European Thermoelectric Society, Proceedings*, Freiburg, 2001, P.124-126.
39. Tomita K., Hara R., Ishida K., Aoyama I., Kaibe H., Sano S., Eremin I.S., Fedorov M.I., Solomkin F.Yu., Vedernikov M.V. Fabrication of Thermoelectric Generating Modules using n- $\text{CoSb}_3$  and p- $\text{MnSi}_{-1.73}$ . *Sixth European Workshop on Thermoelectrics of the European Thermoelectric Society, Proceedings*, Freiburg, 2001, P.103-105.
40. Aoyama I., Kaibe H., Sano S., Solomkin F.Yu., Eremin I.S., Fedorov M.I., Samunin A.Yu., Vedernikov M.V., Yamamura Y., Tsuji T. The Effect of Ge Doping on p-type Higher Manganese Silicides (HMS). *Proceedings ICT'02, XXI International Conference on Thermoelectrics*, 2002, IEEE, P.90-93.
41. Fedorov M.I., Zaitsev V.K. Optimization of Thermoelectric Parameters in Some Silicide Based Materials. *Proceedings of XIX International Conference on Thermoelectrics (ICT 2000)*, Cardiff, Babrow press, 2000, P.17-27.
42. Fedorov M.I., Ivanov Yu.V., Vedernikov M.V., Zaitsev V.K. Iron Disilicide as a Base for New Improved Thermoelectrics Creation. *Thermoelectric materials 1998 - The next generation materials for small-scale refrigeration and power generation applications, Material Research Society Symposium Proceedings*, V. 545, ed. by Tritt T.M., Kanatzidis M.G., Mahan G.D., Lyon H.B. Jr. 1999, Warrendale, MRS, P.155-160.
43. Fedorov M.I., Zaitsev V.K., Ivanov Yu.V., Popov V.V., Khazan M.A. Drag effects in  $\beta$ -iron disilicide. *Proceedings ICT'97, XVI International Conference on Thermoelectrics*, 1997, IEEE, P.291-293.
44. Fedorov M.I., Khazan M.A., Kaliazin A.E., Zaitsev V.K., Kartenko N.F., Engalychev A.E. Properties of iron disilicide doped with Ru, Rh, Pd. *XV Int. Conf. on Thermoelectrics, Proceedings*, ed. by Caillat T., Borshchevsky A., Fleurial J.-P. 1996, IEEE, P.75-78.
45. Fedorov M.I., Engalychev A.E., Zaitsev V.K., Kaliazin A.E., Solomkin F.Yu. Universal thermoelectric unit. *AIP Conference Proceedings, Thirteenth International Conference on Thermoelectrics*, ed. by Mathiprakasam B., Heenan P. AIP Press, N.Y., 1995, P.324-327.

46. Zaitsev V.K., Ktitorov S.A., Kaliazin A.E., Fedorov M.I. Thermoelectric properties of small mobility materials in the hopping regime. *Proceedings of the XIV International Conference on Thermoelectrics*, ed. by Vedernikov M.V., Fedorov M.I., Kaliazin A.E. 1995, St.Petersburg, A.F.Ioffe Physical-Technical Institute, P.210-211.
47. Fedorov M.I., Gurieva E.A., Prokof'eva L.V., Zaitsev V.K. Prospects of various thermoelectric use in thermoelectric generators. *Proceedings of the XIV International Conference on Thermoelectrics*, ed. by Vedernikov M.V., Fedorov M.I., Kaliazin A.E. 1995, St.Petersburg, A.F.Ioffe Physical-Technical Institute, P.254-258.
48. Marchuk N.D., Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Kaliazin A.E. Thermoelectric properties of some cheap n-type materials. *Proceedings of the VIIIth International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*, 1989, Nancy, INPL, P.210-214.
49. Vedernikov M.V., Engalychev A.E., Zaitsev V.K., Ordin S.V., Fedorov M.I. Thermoelectric Properties of Material Based on Higher Silicide of Manganese and Cobalt Monosilicide. *Proceedings of the Seventh International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*, ed. by Rao K.R. 1988, Arlington, P.150-155.
50. Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Tarasov V.I., Prokof'eva L.V. Electrical and optical properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$  solid solutions. *Proceedings of the III International Conference on Physics of Narrow-Gap Semiconductors*, ed. by Rauluszkiewicz J., Gorska M., Kaczmarek E. 1978, Warszawa, PWN Polish Scientific Publishers, P.263-269.
51. Zaitsev V.K., Stilbans L.S., Tarasov V.I., Fedorov M.I., Kolomoets N.V. Thermoelectrical and optical properties of materials on the base of 3d-transition metal silicides. *Proceedings of the II International Conference on Thermoelectrical Energy Conversion*, ed. by Rao K.R. 1978, Arlington, P.23-25.

## Литература

- [1] Fleurial, J.-P., Borshchevsky, A., Caillat, T., Morelli, D.T., Meisner, G.P. High figure of merit in Ce-filled skutterudites. *Proc. of XV Int. Conf. on Thermoelectrics*, 1996, IEEE, P.91-95.
- [2] Heinrich A., Behr G., Griessmann H. Thermoelectric properties of  $\beta\text{-FeSi}_2$  single crystals prepared with 5N source material. *XVI ICT '97. Proceedings ICT'97. 16th International Conference on Thermoelectrics*, 1997, IEEE, P.287-290.
- [3] Kojima T. Semiconducting and thermoelectrical properties of sintered iron disilicide. *Phys. stat. sol. (a)*, 1989, V.111, N.1, P.233-242.
- [4] Birkholz U., Schelm J. Mechanism of Electrical Conduction in  $\beta\text{-FeSi}_2$ . *Phys. Stat. Sol.*, 1968, V.27, N.1, P.413-425.

- [5] Arushanov E., Kloc C., Bucher E. Impurity band in p-type  $\beta\text{-FeSi}_2$ . *Phys. Rev. B*, 1994, V.50, N.4, P.2653-2656.
- [6] Lisunov K.G., Arushanov E.K., Kloc C., Malang U., Bucher E. Hopping conductivity in p-type  $\beta\text{-FeSi}_2$ . *Phys. Stat. Sol. B*, 1996, V.195, N.1, P.227-236.
- [7] Зайцев В.К., Ктиторов С.А., Петров Ю.В. Увлечение малых поляронов. *Материалы для термоэлектрических преобразователей*, 1987, Л., С.36-36.
- [8] Birkholz U., Finkenrath H., Naegele J., Uhle N. Infrared reflectivity of semi-conducting  $\text{FeSi}_2$ . *Phys. Stat. Sol.*, 1968, V.30, N.1, P.K81-K84.
- [9] Arushanov E.K., Carles R., Kloc Ch., Bucher E., Leotin J., Smirnov D.V. Optical studies of monocrystalline  $\beta\text{-FeSi}_2$ . *Inst.Phys.Conf.Ser.*, 1997, V.155, P.1013-1016.
- [10] Klemens P.G. Anharmonic decay of optical phonons. *Phys. Rev.*, 1966, V.148, P.845-848.
- [11] Bhatt A.R., Kim K.W., Stroschio M.A. Theoretical calculation of longitudinal optical phonon lifetime in GaAs. *J. Appl. Phys.*, 1994, V.76, N.6, P.3905-3907.
- [12] Никитин Е.Н. Исследование температурной зависимости электропроводности и термоэдс силицидов. *ЖТФ*, 1958, Т.28, С.23-25.
- [13] Никитин Е.Н., Тарасов В.И., Андреев А.А., Шумилова Л.Н. Электрические свойства монокристаллического высшего силицида марганца. *ФТТ*, 1969, Т.11, С.3389-3392.
- [14] Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. *Силициды переходных металлов четвертого периода*. М.: Металлургия, 1971. 584 с.
- [15] Зайцев В.К., Ордин С.В., Рахимов К.А., Енгальчев А.Э. Особенности кристаллической структуры и термоэдс высшего силицида марганца. *ФТТ*, 1981, Т.23, В.2, С.621-623.
- [16] De Ridder R., van Tedeloo G., Amelinckx S. Incommensurate superstructures in  $\text{MnSi}_{2-x}$ . *Phys.Stat.Sol. (a)*, 1975, V.30, N.2, P. k99-k101.
- [17] De Ridder R., van Tedeloo G., Amelinckx S. Electron Microscopic Study of the Chimney Ladder Structures  $\text{MnSi}_{2-x}$  and  $\text{MoGe}_{2-x}$ . *Phys.Stat.Sol. (a)*, 1976, V.33, N.1, P.383-393.
- [18] Zaitsev V.K. Thermoelectric properties of anisotropic  $\text{MnSi}_{1.75}$ . *CRC Handbook of Thermoelectrics*. ed. by Rowe D.M. 1995, N.Y., CRC press, P.299-309.
- [19] Klemens P.G. Thermal resistance due to point defects at high temperature. *Phys. Rev.*, 1960, V.119, N.2, P.507-509.