

03,10

# Исследование наноструктурированных термоэлектрических материалов на основе SiGe

© Ю.И. Штерн<sup>1</sup>, М.С. Рогачев<sup>1,¶</sup>, М.Ю. Штерн<sup>1</sup>, А.А. Шерченков<sup>1</sup>, Н.Ю. Табачкова<sup>2</sup>,  
В.П. Панченко<sup>1</sup>, М.В. Воронов<sup>1</sup>, Б.Р. Мустафоев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский университет „МИЭТ“,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСИС“,  
Москва, Россия

E-mail: m.s.rogachev88@gmail.com

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 17 сентября 2025 г.

Принята к публикации 12 января 2026 г.

С помощью механохимического синтеза и индукционной плавкой синтезированы термоэлектрические материалы на основе SiGe *n*- и *p*-типа проводимости. Из порошков синтезированных материалов изготовлены объемные образцы горячим прессованием и наноструктурированные образцы методом искрового плазменного спекания. Исследованы механические, тепло- и электрофизические свойства, определена термоэлектрическая добротность материалов. Проведено сравнение свойств материалов, полученных горячим прессованием и искровым плазменным спеканием. Установлено, что у наноструктурированных материалов теплопроводность снижается до 25 % за счет фононного теплопереноса. Это позволило увеличить максимальное значение термоэлектрической добротности в интервале температур 1070–1170 К для наноструктурированных материалов на основе SiGe обоих типов проводимости — для *n*-типа до  $1.24 \pm 0.13$  и *p*-типа до  $1.22 \pm 0.12$ .

**Ключевые слова:** термоэлектричество, SiGe, наноструктурирование, физические параметры, термоэлектрическая добротность.

DOI: 10.61011/FTT.2026.01.62571.103-25

## 1. Введение

В последнее время существенно вырос интерес к термоэлектрическим устройствам [1–4]. Это объясняется, в том числе, тем, что одним из важных современных научных направлений является создание альтернативных источников энергии и энергоэффективных технологий. В связи с этим, представляют большой интерес и активно разрабатываются термоэлектрические генераторы (ТЭГ) [1,5,6]. Крайне важной областью применения ТЭГ является исследование дальнего космоса. В этом случае используются радиоизотопные ТЭГ (РИТЭГ), в которых тепло, получаемое за счет распада радиоактивных материалов, преобразуется в электрическую энергию. Перспективным направлением использования автономных источников электрической энергии на основе РИТЭГ является их применение при освоении труднодоступных районов Крайнего Севера, Дальнего Востока, в том числе, Северного Морского пути, изолированных от централизованных систем электроснабжения.

Однако сравнительно низкая эффективность ТЭГ приводит к тому, что подобные устройства применяются в основном там, где более важное значение имеет автономность, надежность и высокий ресурс работы устройства. Эффективность работы термоэлектрических генераторов определяется коэффициентом полезного

действия  $\eta$ :

$$\eta = \frac{T_r - T_x}{T_r} \cdot \frac{\sqrt{(1 + Z\bar{T})} - 1}{\sqrt{(1 + Z\bar{T})} + T_x/T_r} \quad (1)$$

где  $T_r$  — температура горячего спая термоэлемента (ТЭ);  $T_x$  — температура холодного спая ТЭ;  $\bar{T} = (T_r + T_x)/2$ ;  $Z$  — термоэлектрическая добротность используемых полупроводниковых материалов.

Термоэлектрическая добротность определяет эффективность полупроводниковых термоэлектрических материалов, используемых для изготовления ветвей *n*- и *p*-типов термоэлементов:

$$Z = s^2\sigma/\kappa, \quad (2)$$

где  $s$  — термоЭДС,  $\sigma$  — электропроводность,  $\kappa$  — теплопроводность материала.

Таким образом, для увеличения КПД ТЭГ необходимо увеличивать  $Z$  используемых термоэлектрических материалов и разность температур ( $\Delta T$ ) между горячими и холодными спаями ТЭ и, соответственно, увеличивать интервал рабочих температур ТЭ.

В настоящее время разработаны термоэлектрические материалы, которые перекрывают весь интервал температур от 200 до 1200 К, представляющий интерес для термоэлектрического преобразования энергии. Однако для всех термоэлектрических материалов  $Z$  имеет

существенную температурную зависимость с наличием достаточно резкого максимума при определенных температурах.

Используемые в настоящее время для практических целей термоэлектрические материалы имеют максимальное значение  $ZT \sim 1$ . В то же время для заметного увеличения КПД ТЭГ необходимо существенно повысить термоэлектрическую добротность материалов.

Практически используемыми в настоящее время лучшими высокотемпературными термоэлектрическими материалами в интервале 900–1200 К являются твердые растворы на основе SiGe *n*- и *p*-типов проводимости, как правило, изготавливаемые классическими методами, например, горячим прессованием [7–9]. Термоэлектрическая эффективность высокотемпературных материалов ниже эффективности среднетемпературных материалов. Однако возможность получать значительные величины разности температур горячих и холодных спаев термоэлементов, а также наличие достаточно компактных источников тепла в виде ядерных реакторов делают высокотемпературный интервал достаточно привлекательным. В то же время достижения нанотехнологии открывают новые возможности в поиске перспективных термоэлектрических материалов и структур на их основе. Одним из активно развиваемых в настоящее время направлений повышения термоэлектрической эффективности материалов является разработка наноструктурированных материалов, в том числе на основе SiGe [7–12]. Однако технология наноструктурированных термоэлектрических материалов пока далека до широкого практического применения.

В связи с вышесказанным, целью данной работы являлось получение, исследование и сравнение свойств  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  (1.8 wt.% P) *n*-типа и  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  (0.8 wt.% B) *p*-типа, изготовленных классическим методом и наноструктурированием.

## 2. Экспериментальная часть

Синтез твердых растворов  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  (1.8 wt.% P) *n*-типа и  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  (0.8 wt.% B) *p*-типа осуществляли методом индукционной плавки (ИП) в вакуумной литейной машине Indutherm VTC 200 V. Исходные материалы Si (99.999 wt.%) и Ge (99.999 wt.%), а также легирующие добавки в стехиометрическом составе загружали в керамический тигель с графитовым внутренним покрытием. Затем тигель нагревали до температуры 1700 К в атмосфере Ar. Расплавленный материал выдерживали при данной температуре в течение 10 min.

Кроме того, термоэлектрические материалы на основе SiGe, наряду с методом индукционной плавки, получали с помощью механохимического синтеза (МС). В основе этого метода лежит принцип механической активации химической реакции между исходными компонентами. Исходные компоненты Si и Ge измельчали до размеров не более 2 mm. После этого проводили дополнительное

измельчение данных материалов в планетарной шаровой мельнице (ПШМ) „Активатор 2S“ до размеров частиц, не превышающих 100 nm. Загрузку и выгрузку исходных компонентов осуществляли в инертной атмосфере. Для механохимического синтеза полученные порошки Si и Ge засыпали в размольные стаканы планетарной шаровой мельницы „Retsch 400 PM“ в необходимой стехиометрической пропорции, с добавлением легирующих примесей. Механохимический синтез проводили циклично для исключения перегрева стаканов. Каждый цикл включал вращение стаканов в течение 30 min при скорости планетарного диска 400 rpm и остановку на 10 min. Всего использовали 44 цикла, общее время процесса — 29 h.

Изготовление термоэлектрических материалов методом горячего прессования (ГП) происходило следующим образом. Слитки твердых растворов измельчали до размера частиц 0.25–0.50 mm. Горячее прессование полученного порошка проводили с использованием гидравлического пресса IP-2500M при температуре 1370 K и давлении 120 МПа в течение 5 min.

Технология получения наноструктурированных термоэлектрических материалов заключалась в следующем. Синтезированные индукционной плавкой материалы измельчали до размера частиц, не превышающих 500  $\mu\text{m}$ . Далее, полученный порошок дополнительно измельчали в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице Retsch PM400 MA. Скорость вращения планетарного диска составляла 400 rpm, время помола — 50 min. Далее проводили компактирование полученных нанодисперсных порошков с помощью искрового плазменного спекания (ИПС) на установке SPS 511S при пропускании электрического тока порядка 1200 A в импульсном режиме с длительностью импульса до 12 ms и интервалами 2 ms. Время спекания составляло 10 min, температура — 1373 K и давление — 50 МПа.

Кроме того, были получены объемные наноструктурированные материалы из нанодисперсных порошков SiGe, полученных в результате механохимического синтеза. Искровое плазменное спекание порошков проводили при режимах, указанных выше. Обозначение образцов  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  с учетом способов их получения представлено в табл. 1.

Фазовый анализ исследуемых материалов был проведен с помощью дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Bruker B8, оснащенным позиционно-чувствительным детектором LYNXEYE. Использовалось монохроматизированное  $\text{Cu K}\alpha$ -излучение ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ). Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) [13] определяли по уширению дифракционных максимумов. Составы твердых растворов были установлены по параметрам кристаллической решетки. Детальное исследование структуры порошков и объемных материалов проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 kV.

Таблица 1. Образцы  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 

Состав	Метод синтеза	Метод компактирования	Обозначение
$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (1.8 wt.% P)	ИП	—	SiGeP-IM
$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (0.8 wt.% B)		—	SiGeB-IM
$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (1.8 wt.% P)	МС	—	SiGeP-MA
$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (0.8 wt.% B)		—	SiGeB-MA
$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (1.8 wt.% P)	ИП	ГП	SiGeP-IM-HP
$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (0.8 wt.% B)			SiGeB-IM-HP
$\text{Si}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}$ (1.8 wt.% P)		ИПС	SiGeP-IM-SPS
$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (0.8 wt.% B)			SiGeB-IM-SPS
$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (1.8 wt.% P)	МС	ИПС	SiGeP-MA-SPS
$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (0.8 wt.% B)			SiGeB-MA-SPS

Плотность материалов измеряли методом гидростатического взвешивания, основанном на законе Архимеда. Среднее значение плотности определялось по 3 измерениям с погрешностью не более  $0.01 \text{ g/cm}^3$ .

Для определения механических свойств материалов была измерена их микротвердость по Виккерсу с использованием микротвердомера ПМТ-3М по восстановленному отпечатку от индентора. В качестве индентора использовали алмазную пирамиду с углом при вершине  $136^\circ$ . Значение твердости по Виккерсу рассчитывали по формуле:

$$HV = 1.8544 \cdot \frac{P}{d^2}, \quad (3)$$

где  $P$  — нормальная нагрузка, приложенная к индентору;  $d$  — диагональ отпечатка индентора в материале. Среднее значение диагоналей отпечатков рассчитывали по результатам не менее 4 экспериментов по вдавливанию индентора. Статистическая погрешность измерения микротвердости не превышала 4%.

Для определения концентрации и подвижности носителей заряда использовали результаты измерения постоянной Холла на установке HMS-5000 (Esoia) при 300 K в магнитном поле 0.55 T, при токе 10 mA. Для исследований подготавливали образцы с размерами  $7 \times 7 \times 2 \text{ mm}^3$ . Концентрация основных носителей заряда ( $n$ ) и их подвижность ( $\mu$ ) определялись следующим образом:

$$n = 1/eR_H; \quad \mu = \sigma R_H, \quad (4)$$

где  $R_H$  — постоянная Холла,  $e$  — заряд электрона. Погрешность определения постоянной Холла 5%.

Для измерения термоэлектрических параметров материалов в интервале температур от 300 до 1200 K использовали разработанные ранее методику и измерительный комплекс для ее реализации [14]. Исследования проводили в стационарном режиме в едином

измерительном цикле, теплопроводность определялась абсолютным методом.

Электропроводность, термоЭДС и теплопроводность рассчитывали по формулам:

$$\sigma = \frac{2LI}{S(U_1 + U_2)}, \quad (5)$$

где  $I$  — сила постоянного тока, проходящего через образец;  $U_1$  и  $U_2$  — падение напряжения на образце при противоположных направлениях тока;  $L$  — высота образца;  $S$  — площадь поперечного сечения образца.

$$s = E/\Delta T, \quad (6)$$

где  $E$  — измеренное значение термоЭДС на образце;

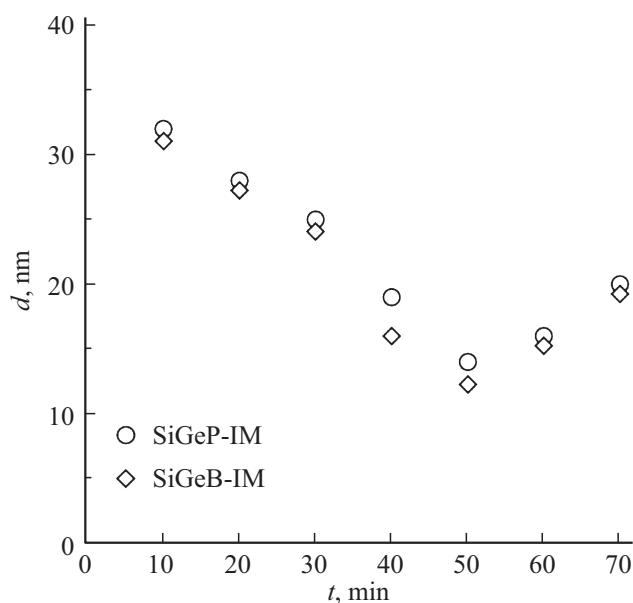
$$\kappa = LQ/(\Delta T), \quad (7)$$

где  $Q$  — тепловой поток через образец;  $\Delta T$  — разность температур на образце.

Погрешность методики составляет 3% для коэффициентов термоЭДС и электропроводности, 5% для коэффициента теплопроводности. Описание расчета погрешностей приведено в работе [14].

### 3. Результаты и их обсуждение

Для изготовления объемных наноструктурированных термоэлектрических материалов был оптимизирован способ измельчения SiGeP-IM и SiGeB-IM в планетарной шаровой мельнице, позволяющий получать порошки с преобладанием частиц менее 100 nm. Зависимость среднего размера ОКР порошков от времени помола при скорости вращения планетарного диска 400 rpm представлена на рис. 1.



**Рис. 1.** Зависимости среднего размера частиц порошков SiGeP-IM и SiGeB-IM от времени помола.

**Таблица 2.** Плотность и микротвердость термоэлектрических материалов

Материал	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	HV
SiGeP-IM	2.99	1101.3
SiGeB-IM	2.99	1097.1
SiGeP-IM-HP	2.92	1100.1
SiGeB-IM-HP	2.92	1087.1
SiGeP-IM-SPS	2.94	1109.0
SiGeB-IM-SPS	2.94	1099.9
SiGeP-MA-SPS	2.94	1108.2
SiGeB-MA-SPS	2.94	1099.4

Установлено, что минимальные размеры порошков достигаются при времени помола 50 min и скорости вращения планетарного диска 400 rpm. Дальнейшее увеличение времени помола приводит к повышению среднего размера ОКР порошков, что связано с агломерацией порошка. Увеличение скорости вращения планетарного диска приводит к заметному увеличению температуры порошка в процессе помола, что также интенсифицирует процессы агломерации. Размеры частиц и агломератов у SiGe  $n$ - и  $p$ -типов существенно не отличаются: для SiGeP-IM средний размер ОКР составил  $14 \pm 2$  nm, для SiGeB-IM —  $12 \pm 2$  nm.

В табл. 2 представлены результаты измерения плотности и микротвердости синтезированных и наноструктурированных термоэлектрических материалов.

Разработанная технология компактирования полученных порошков материалов с помощью метода ИПС обеспечивает плотность наноструктурированных материалов, которая составляет 98 % от плотности материалов, полученных прямым сплавлением компонентов (теоретической плотности). Результаты измерения микротвердости показали, что этот параметр даже несколько выше у наноструктурированных материалов по сравнению с классическими материалами. Этот результат согласуется с литературными данными для других наноструктурированных термоэлектрических материалов [15] и имеет важное значение для изготовления и эксплуатации термоэлементов.

В результате исследования фазового состава синтезированных термоэлектрических материалов, полученных индукционной плавкой и механохимическим синтезом, установлено, что помимо твердого раствора SiGe присутствовала фаза Ge. В то же время фазовый состав материалов после ИПС и ГП изменился, в процессе спекания произошло растворение в твердом растворе фазы Ge, которую наблюдали в порошках после помола. Т.е. после компактирования присутствие фазы Ge не наблюдали. На рис. 2 в качестве примера представлены дифрактограммы порошков SiGeP-MA и SiGeB-MA, и наноструктурированных объемных SiGeP-MA-SPS и SiGeB-MA-SPS.

В табл. 3 приведены параметры наноструктурированных термоэлектрических материалов.

Фазовый состав твердого раствора, определенный по данным о параметрах решетки, соответствует  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ . По результатам ПЭМ установлено, что структура образцов мелкодисперсная. На рис. 3 и 4, в качестве примера, приведены изображения структуры образца SiGeP-MA-SPS и SiGeB-MA-SPS.

Размер зерен в образце SiGeP-MA-SPS изменяется в основном от 50 до 500 nm. Средний размер кристаллитов составляет  $\sim 80$  nm, что совпадает со средним размером ОКР в данных образцах. Зерна достаточно совершенные, дислокаций внутри зерен не наблюдается. Однако достаточно часто встречаются двойники (области в кристаллите с закономерно измененной ориентацией кристаллической структурой). Изображение отдельного зерна, содержащего двойниковые границы, приведено на рис. 3, *b*. Расположение рефлексов на электронограмме отвечает твердому раствору SiGe. Также по результатам ПЭМ установлено, что структура образца SiGeP-IM-SPS имела аналогичный характер.

Структура данного образца по сравнению с SiGeP-MA-SPS более однородная. Размеры кристаллитов составляют порядка 80 nm. Кроме двойников, других видимых дефектов в структуре твердых растворов SiGe не наблюдали. В данных образцах встречались отдельные зерна размером 10–20 nm. Пор по границам зерен или внутри зерна, по данным ПЭМ не наблюдается. Аналогичные исследования структуры, проведенные для образца SiGeB-IM-SPS, показали близкие результаты.

Таблица 3. Параметры наноструктурированных образцов SiGe

Образец	Средний размер ОКР, nm	Микродеформации, %	Периоды решетки, Å	Состав
SiGeP-IM-SPS	$79 \pm 5$	$0.021 \pm 0.05$	$5.475 \pm 0.001$	$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$
SiGeB-IM-SPS	$78 \pm 5$	$0.058 \pm 0.05$	$5.474 \pm 0.001$	$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$
SiGeP-MA-SPS	$82 \pm 5$	$0.025 \pm 0.05$	$5.475 \pm 0.001$	$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$
SiGeB-MA-SPS	$80 \pm 5$	$0.060 \pm 0.05$	$5.474 \pm 0.001$	$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$

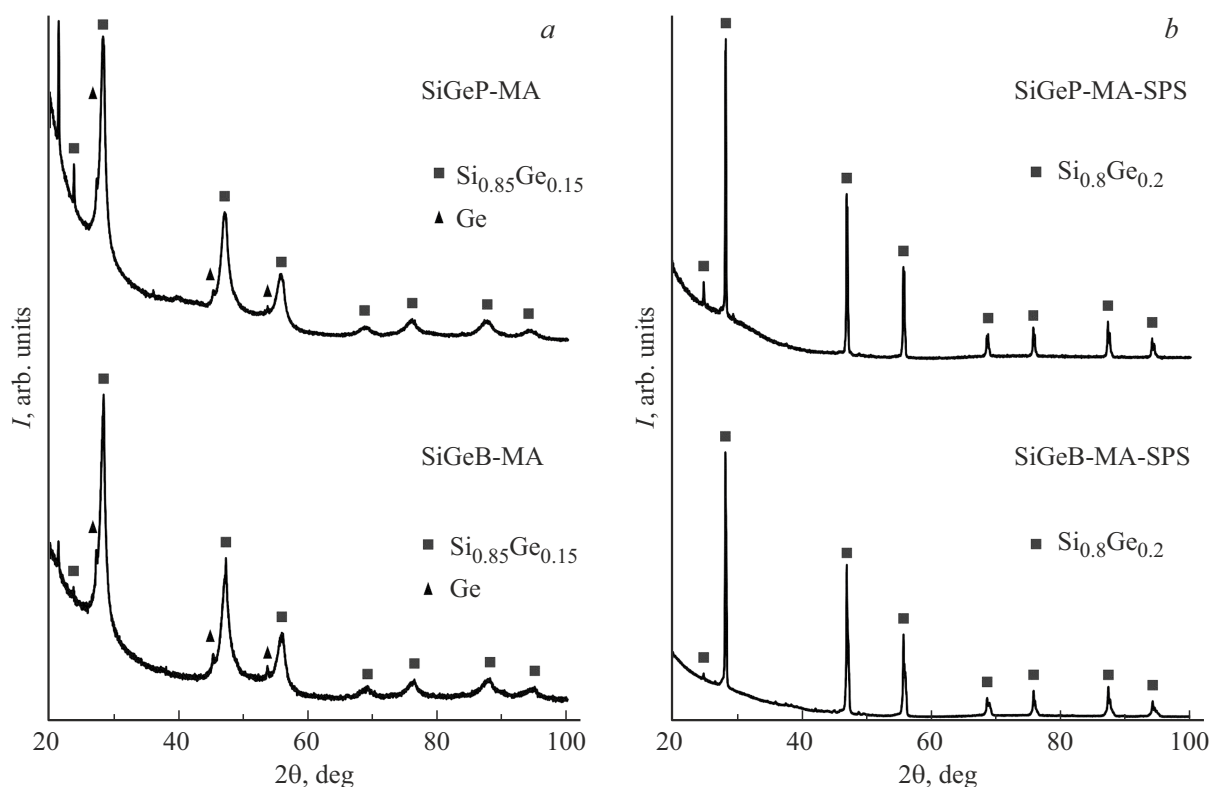


Рис. 2. Дифрактограммы (а) порошков SiGeP-MA и SiGeB-MA и (b) наноструктурированных SiGeP-MA-SPS и SiGeB-MA-SPS.

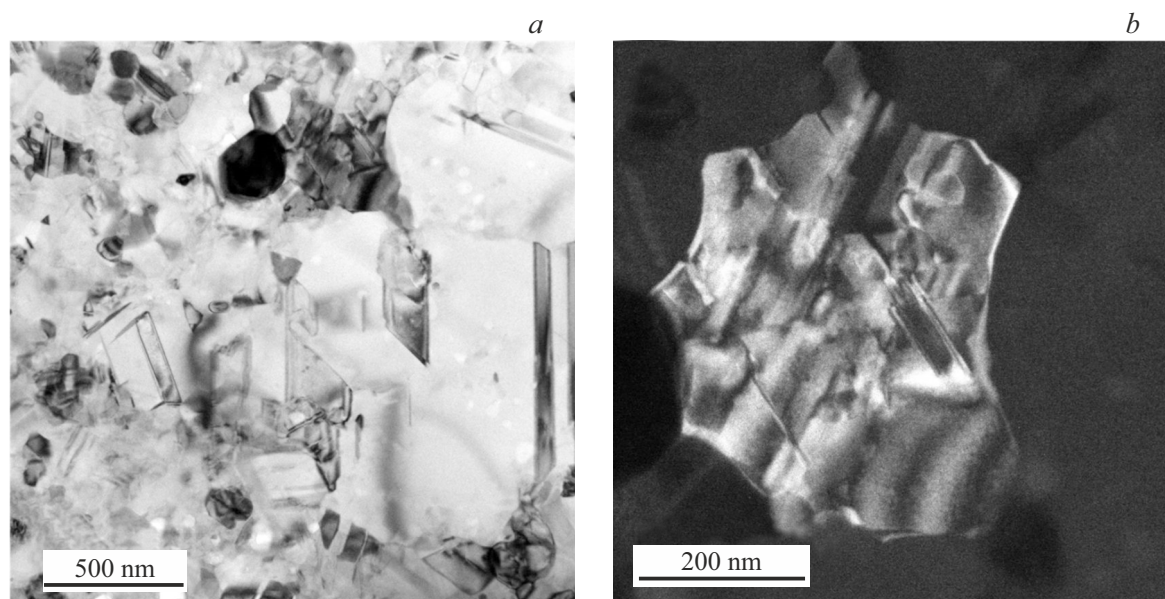
Для термоэлектрических материалов, полученных ГП и ИПС, которые используются для изготовления термоэлементов, проведены исследования тепло- и электрофизических свойств и их и сравнительный анализ. Результаты исследований представлены на рис. 5–9. На рис. 5 и 6 представлены результаты исследования температурных зависимостей электропроводности и термоЭДС термоэлектрических материалов.

Общий характер температурных зависимостей как электропроводности, так и термоЭДС, свидетельствует о том, что все термоэлектрические материалы являются частично вырожденными полупроводниковыми материалами в области рабочих температур. Снижение электропроводности с ростом температуры можно объяснить интерметаллической природой термоэлектрических материалов [16]. При увеличении температуры в интервале рабочих температур концентрация основных носите-

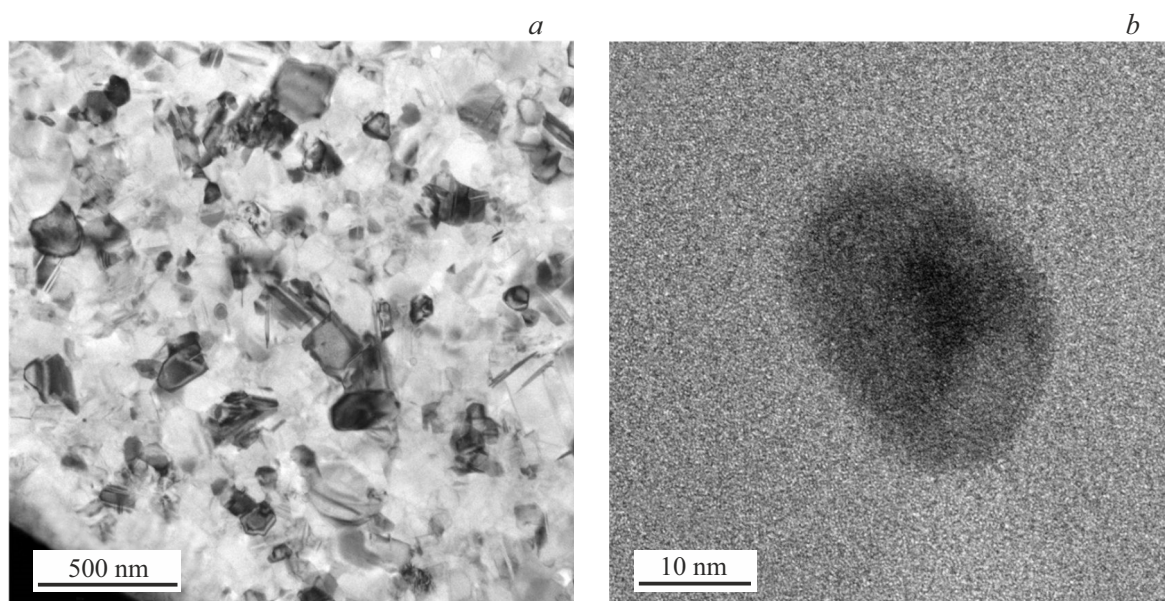
лей практически не изменяется, а электропроводность уменьшается за счет рассеяния носителей заряда на колебаниях решетки. Увеличение вклада неосновных носителей, и соответствующий рост общей концентрации носителей в конце интервала рабочих температур, обуславливает стабилизацию значений электропроводности и даже тенденцию к ее росту. Это характеризует начало собственной проводимости. Увеличение электропроводности коррелирует со снижением термоЭДС при этих температурах, что подтверждает влияние неосновных носителей заряда на механизм электропереноса.

Электропроводность наноструктурированных термоэлектрических материалов во всем интервале температур ниже, чем для образцов, полученных горячим прессованием, на величину, не превышающую 2–4 %. Это объясняется тем, что у наноструктурированных материалов подвижность носителей заряда несколько





**Рис. 3.** (a) ПЭМ-изображение структуры SiGeP-MA-SPS, (b) ПЭМ-изображение кристаллита SiGeP-MA-SPS.



**Рис. 4.** (a) ПЭМ-изображение структуры SiGeB-MA-SPS, (b) ПЭМ-изображение кристаллита SiGeB-MA-SPS.

меньше, за счет рассеяния на наноразмерных неоднородностях (табл. 4).

С ростом температуры термоЭДС для исследованных термоэлектрических материалов увеличивается, достигая максимума  $250 \mu\text{V/K}$  и даже несколько больше при температурах 1000–1100 К (рис. 6). Наблюдаемое снижение термоЭДС в конце интервала рабочих температур также связано с повышением вклада неосновных носителей заряда в процесс электропереноса. Необходимо отметить, что термоЭДС более чувствительна к влиянию неосновных носителей, так как ее снижение начинается

**Таблица 4.** Концентрация и подвижность носителей заряда термоэлектрических материалов

Материал	$n, 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$\mu, \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
SiGeP-MA-SPS	27.24	27.4
SiGeB-MA-SPS	28.72	24.3
SiGeP-IM-SPS	27.28	26.9
SiGeB-IM-SPS	28.75	24.6
SiGeP-IM-HP	26.94	27.9
SiGeB-IM-HP	28.46	24.8

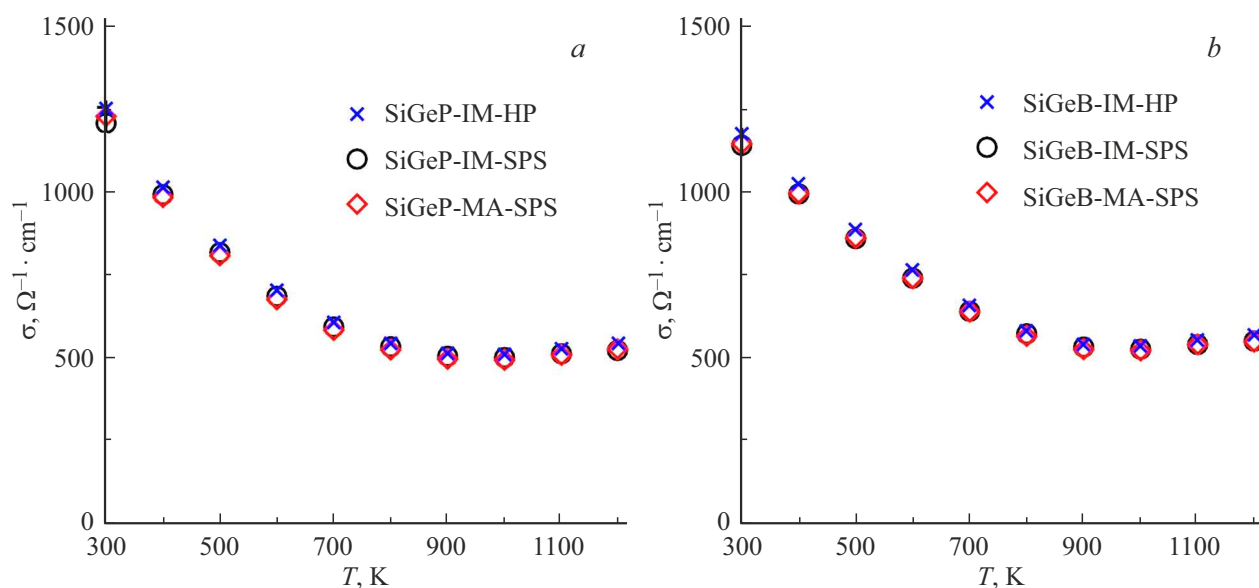


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности термоэлектрических материалов (a) *n*-типа и (b) *p*-типа.

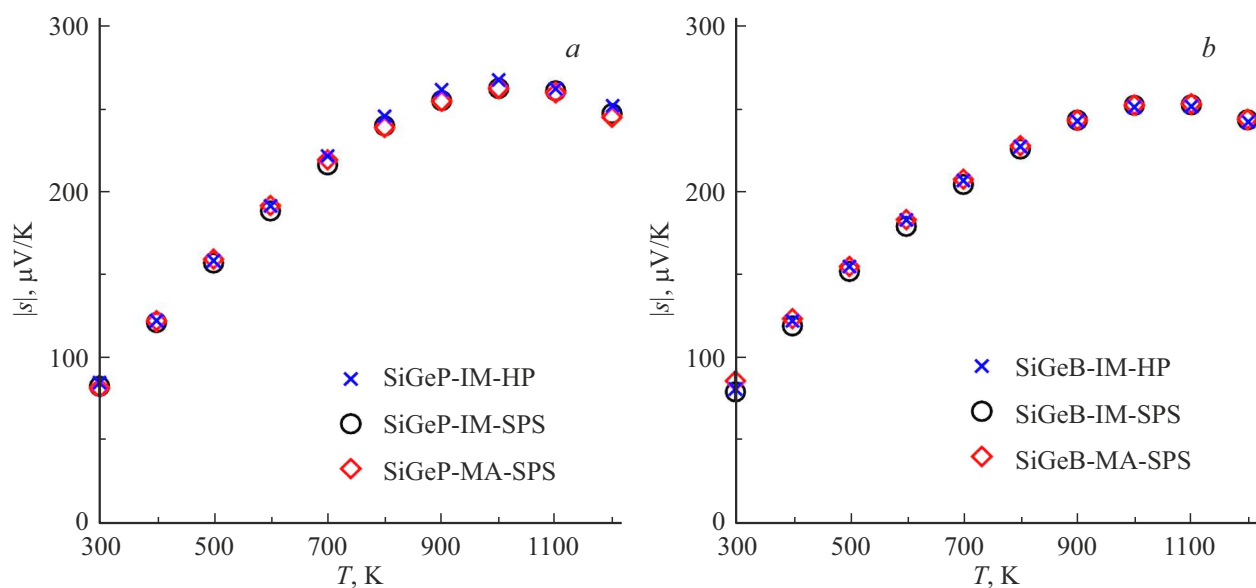


Рис. 6. Температурные зависимости термоЭДС термоэлектрических материалов (a) *n*-типа и (b) *p*-типа.

на 10–15 K раньше увеличения электропроводности. Разница в значениях термоЭДС наноструктурированных и полученных горячим прессованием материалов не превышает погрешности измерений.

Результаты исследования коэффициента Холла, а также данные по электропроводности позволили определить концентрацию носителей заряда ( $n$ ) и их подвижность ( $\mu$ ) (табл. 4).

Подвижность носителей у наноструктурированных термоэлектрических материалов ниже, чем у материалов, полученных прессованием, на величину не более 3 %, что объясняется их дополнительным рассеянием на нанодисперсных элементах структуры [17].

Результаты исследований температурных зависимостей теплопроводности наноструктурированных и полученных прессованием термоэлектрических материалов представлены на рис. 7.

Характер температурных зависимостей теплопроводности исследованных термоэлектрических материалов в интервале рабочих температур схожий. С ростом температуры теплопроводность снижается, достигая минимума в области температур, где наблюдаются максимальные значения термоэлектрической добротности. Полученные экспериментальные значения теплопроводности для SiGe согласуются с данными [18–20].

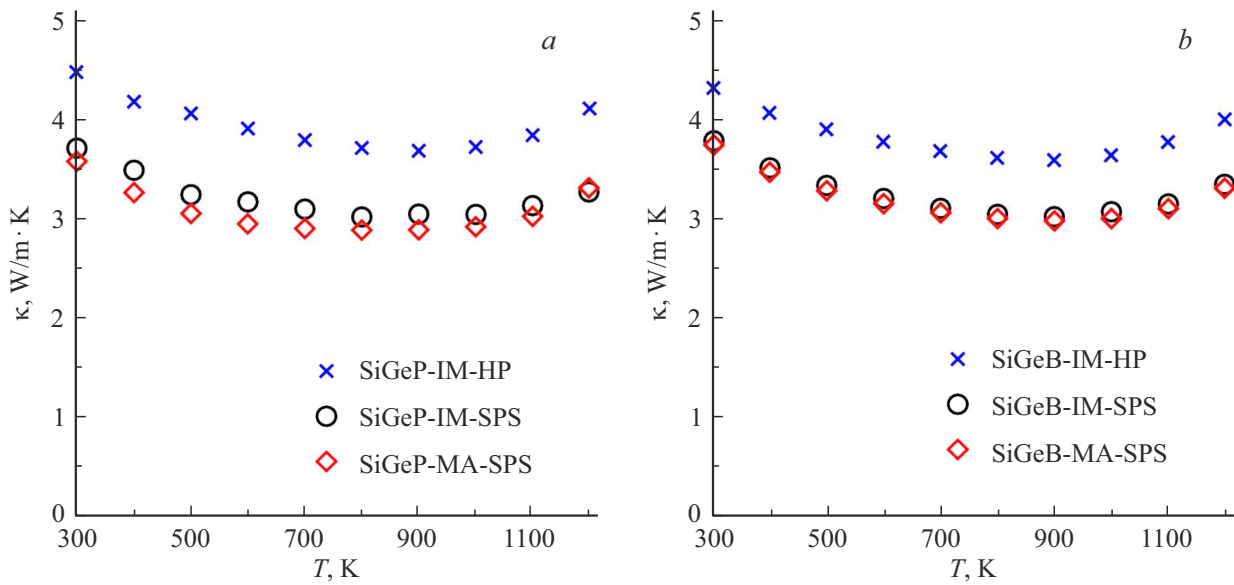


Рис. 7. Температурные зависимости теплопроводности термоэлектрических материалов (а) *n*-типа и (б) *p*-типа.

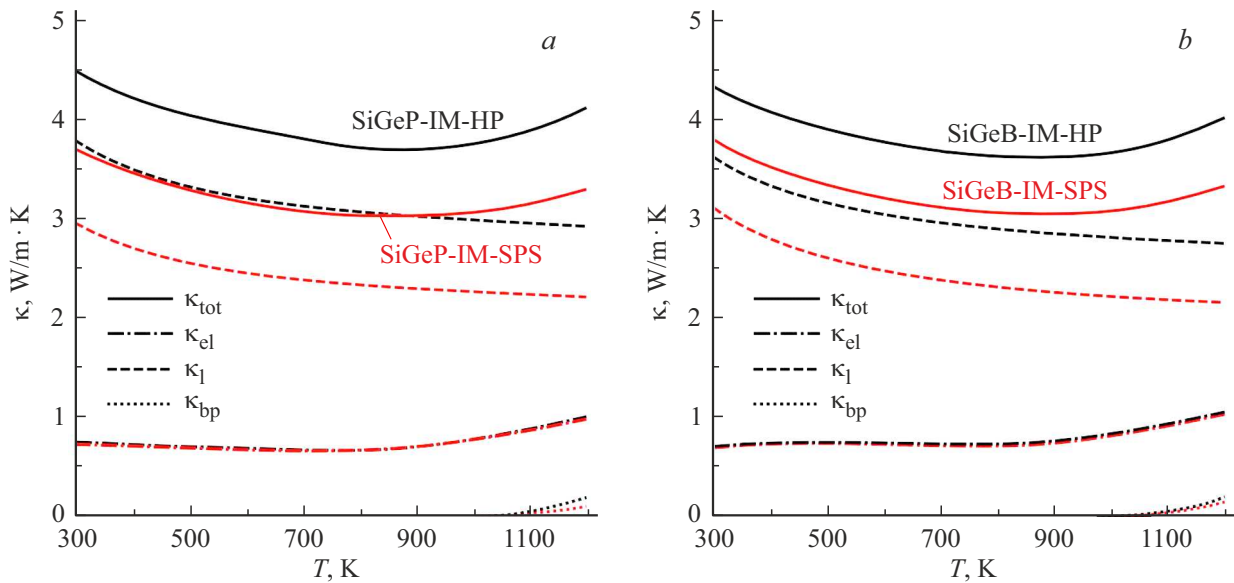


Рис. 8. Температурные зависимости  $\kappa_{\text{tot}}$  и ее составляющих для термоэлектрических материалов (а) *n*-типа и (б) *p*-типа.

Изменения теплопроводности твердых растворов на основе SiGe во всем интервале температур, при которых проводились исследования, не превышают 20%. Сравнивая значения теплопроводности классических и наноструктурированных термоэлектрических материалов, необходимо отметить, что для наноструктурированных материалов на основе SiGe теплопроводность снижается на 15–25%. Такое снижение теплопроводности определяется рассеянием фононов со средней длиной свободного пробега на неоднородностях с установленными средними размерами ОКР в этих материалах.

Механизм теплопереноса в термоэлектрических материалах на основе SiGe в области рассматриваемых тем-

ператур определяется тремя основными составляющими общей теплопроводности — фононной ( $\kappa_l$ ), электронной ( $\kappa_{el}$ ) и биполярной ( $\kappa_{bp}$ ):

$$\kappa_{\text{tot}} = \kappa_l + \kappa_{el} + \kappa_{bp}. \quad (8)$$

Оценка вклада этих составляющих в общую теплопроводность была проведена по методике, предложенной в работе [21]. Электронная составляющая определяется согласно закону Видемана-Франца-Лоренца ( $\kappa_{el} = L\sigma T$ , где  $L$  — число Лоренца [21,22]). Число Лоренца рассчитывалось по формуле [23]:

$$L = 1.49 - 0.49 \cdot e^{-|s|/21} + 1.40 \cdot e^{-|s|/85}. \quad (9)$$



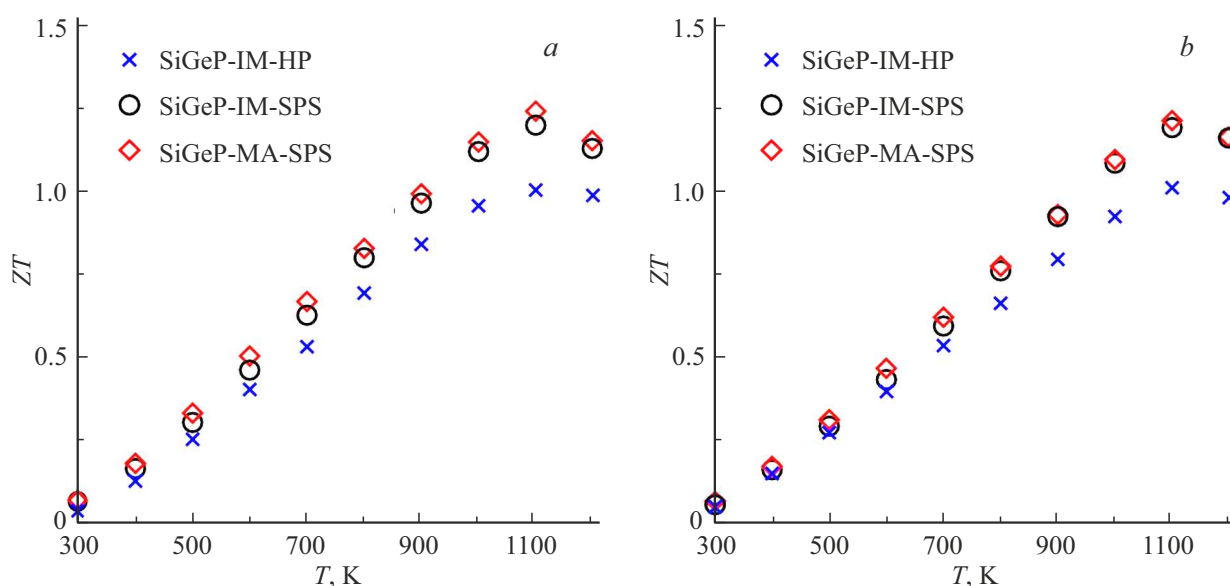


Рис. 9. Температурные зависимости  $ZT$  материалов (а)  $n$ -типа и (б)  $p$ -типа.

Согласно оценке для модели с одной параболической зоной при акустических рассеяниях фононов [23], максимальная погрешность  $L$  не превышает 0.5 % при  $|s| > 10 \mu\text{V/K}$ . При низких температурах биполярный теплоперенос отсутствует, поэтому  $\kappa_1$  определяется в результате вычитания электронной составляющей из общей теплопроводности:  $\kappa_1 = \kappa - \kappa_{\text{el}}$ . Далее, с учетом температурной зависимости ( $\kappa_1 \propto T^{-1}$ ) производится экстраполяция  $\kappa_1$  в интервал температур, где проявляется биполярный теплоперенос, который определяется следующим образом:  $\kappa_{\text{bp}} = \kappa_{\text{tot}} - \kappa_1 - \kappa_{\text{el}}$ .

Экспериментальные данные по теплопроводности и результаты расчета ее составляющих для наноструктурированных и полученных горячим прессованием термоэлектрических материалов, синтезированных индукционной плавкой, представлены на рис. 8.

Значения и температурные зависимости  $\kappa_{\text{tot}}$  и ее составляющих у  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$   $n$ - и  $p$ -типов практически не отличаются. Значение  $\kappa_{\text{tot}}$ , определяемое в основном фононной составляющей, с ростом температуры изменяется незначительно, уменьшаясь на 20 % с минимумом в области 1000 К. Уменьшение  $\kappa_{\text{tot}}$  в этой области температур обусловлено снижением  $\kappa_1$ . Увеличение теплопроводности после этой температуры определяется ростом электронной составляющей. Вклад биполярного теплопереноса в области рассматриваемых температур незначителен.

Как видно из полученных результатов разница в значениях теплопроводности наноструктурированных и полученных горячим прессованием термоэлектрических материалов на величину до 25 % определяется снижением фононного теплопереноса в наноструктурированных материалах. Электронная составляющая у наноструктурированных и полученных горячим прессованием ма-

Таблица 5. Термоэлектрическая добротность материалов

Материал	$(ZT)_{\text{max}}$	$T, \text{K}$
SiGeP-IM-HP	$1.01 \pm 0.10$	1117
SiGeB-IM-HP	$1.02 \pm 0.10$	1127
SiGeP-IM-SPS	$1.22 \pm 0.12$	1115
SiGeB-IM-SPS	$1.20 \pm 0.12$	1135
SiGeP-MA-SPS	$1.24 \pm 0.13$	1113
SiGeB-MA-SPS	$1.22 \pm 0.12$	1131

териалов отличаются незначительно, что согласуется с данными о подвижности носителей заряда (табл. 4).

По результатам измерения термоэлектрических параметров рассчитаны значения  $ZT$  для исследованных материалов (рис. 9).

Из рисунков видно, что термоэлектрическая эффективность наноструктурированных материалов выше, чем у материалов, полученных классическими методами на величину коррелирующую со снижением теплопроводности в наноструктурированных материалах. Причем максимальное увеличение  $ZT$  наблюдается при температурах выше 900 К (табл. 5), которые соответствуют основному интервалу рабочих температур для SiGe.

Полученные значения  $ZT$  для материалов, изготовленных ГП, согласуются с данными [24,25]. Максимальные значения  $ZT$  наноструктурированных термоэлектрических материалов соответствуют значениям, полученным авторами [26–28]. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных материалов, изготовленных из порошков SiGe, полученных в результате индукционной плавки и механохимического синтеза, а

также материалов *n*-типа и *p*-типов проводимости отличалась в пределах погрешностей измерений. При этом важно отметить, что *ZT* для наноструктурированных материалов больше (на 21–23 %), чем для материалов того же состава, полученных горячим прессованием. Увеличение термоэлектрической добротности в наноструктурированных ТЭМ определяется значительным снижением фононного теплопереноса.

Полученный результат объясняется тем, что ОКР в наноструктурированных термоэлектрических материалах существенно рассеивают фононы. При этом у носителей заряда, имеющих длину свободного пробега не более 10 nm, подвижность и соответственно электропроводность снижается незначительно, поскольку определяются рассеянием на неоднородностях того же порядка, которые не являются доминирующими в полученных наноструктурированных термоэлектрических материалах.

## Заключение

Оптимизированы режимы и с помощью механохимического синтеза и индукционной плавкой синтезированы  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  (1.8 wt.% P) *n*-типа и  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  (0.8 wt.% B) *p*-типа. Получение объемных образцов с заданными термоэлектрическими параметрами проводили методами ГП и наноструктурированные образцы ИПС. Для проведения ИПС разработан способ получения мелкодисперсных порошков с преобладанием частиц менее 100 nm. Наноструктурированные образцы получали из материалов, синтезированных индукционной плавкой и механохимическим синтезом. В результате исследования установлено, что фазовый состав объемных образцов, полученных ГП и ИПС, соответствует  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ . В наноструктурированных материалах средний размер кристаллитов составляет ~ 80 nm, что совпадает со средним размером ОКР. Установлено, что плотность наноструктурированных образцов выше, чем образцов, полученных ГП, и составляет 98 % от синтезированных материалов. Установлено, что электропроводность наноструктурированных образцов на 2–4 % ниже по сравнению с ГП образцами при близких значениях термоЭДС. Однако значительное снижение теплопроводности (до 25 %) у наноструктурированных материалов позволило увеличить их термоэлектрическую добротность в интервале температур 1070–1170 K на основе SiGe для *n*-типа до 1.24–0.13 и *p*-типа до 1.22–0.12. Эти значения *ZT* выше на 21 % по сравнению с материалами, полученными ГП. В результате расчета составляющих теплопроводности показано, что ее снижение в наноструктурированных материалах определяется уменьшением фононного теплопереноса. Таким образом, показана эффективность наноструктурирования рассмотренных термоэлектрических материалов с целью увеличения *ZT*.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 24-19-00158).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] X.-L. Shi, J. Zou, Z.-G. Chen. *Chem. Rev.* **120**, 15, 7399 (2020).
- [2] M.Yu. Shtern, M.S. Rogachev, A.A. Sherchenkov, Yu.I. Shtern. *Materials Today: Proceedings* **20**, 295 (2020).
- [3] J. He, K. Li, L. Jia, Y. Zhu, H. Zhang, J. Linghu. *Applied Thermal Engineering* **236**, 121813 (2024).
- [4] Z. Wu, S. Zhang, Z. Liu, E. Mu, Z. Hu. *Nano Energy* **91**, 106692 (2022).
- [5] P. Sauerschnig, P. Jood, M. Ohta. *Adv Materials Technologies* **8**, 5, 2201295 (2023).
- [6] Z. Dashevsky, A. Jarashneli, Y. Unigovski, B. Dzunzda, F. Gao, R. Shneck. *Energies* **15**, 11, 3960 (2022).
- [7] А.А. Иванов, Е.П. Каплар, Ю.П. Прилепо, В.В. Муравьев, В.С. Устинов. *Российские нанотехнологии* **16**, 3, 296 (2021).
- [8] Y. Shtern, A. Sherchenkov, M. Shtern, M. Rogachev, D. Pepelyaev. *Materials Today Communications* **37**, 107083 (2023).
- [9] А.П. Новицкий, В.В. Ховайло, Т. Мори. *Российские нанотехнологии* **16**, 3, 324 (2021).
- [10] D. Palaporn, S. Tanusilp, Y. Sun, S. Pinitsoontorn, K. Kurosaki. *Mater. Adv.* **5**, 13, 5351 (2024).
- [11] A.A. Sherchenkov, Yu.I. Shtern, M.Yu. Shtern, M.S. Rogachev. *Nanotechnol Russia* **11**, 7–8, 387 (2016).
- [12] Z. Dashevsky, I. Horichok, M. Maksymuk, A.R. Muchtar, B. Srinivasan, T. Mori. *J. Am Ceram Soc.* **105**, 6, 4500 (2022).
- [13] А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. Физматлит, 2009. 416 с.
- [14] M.Yu. Shtern. In 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus). IEEE: Saint Petersburg and Moscow, Russia. (2019).
- [15] T. Hayashi, M. Sekine, J. Suzuki, Y. Horio, H. Takizawa. *Mater. Trans.* **48**, 10, 2724 (2007).
- [16] М.Ю. Штерн, А.А. Шерченков, Ю.И. Штерн, М.С. Рогачев, А.В. Бабич. *Российские нанотехнологии* **16**, 3, 399 (2021).
- [17] N. Tabachkova, M. Shtern, A. Sherchenkov, Y. Shtern, M. Rogachev, V. Panchenko, A. Babich, M. Voronov, M. Tapero, E. Korchagin. *Solid State Sciences* **154**, 107609 (2024).
- [18] Y. Li, J. Han, Q. Xiang, C. Zhang, J. Li. *J. Mater Sci: Mater Electron* **30**, 10, 9163 (2019).
- [19] S. Wongprakarn, S. Pinitsoontorn, S. Tanusilp, K. Kurosaki. *Materials Science in Semiconductor Processing* **88**, 239 (2018).
- [20] J. Li, J. Han, T. Jiang, L. Luo, Y. Xiang. *Journal of Elec Materi* **47**, 8, 4579 (2018).
- [21] М.С. Рогачев, М.Ю. Штерн, Ю.И. Штерн. *Российские нанотехнологии* **16**, 3, 339 (2021).

- [22] T. Zhu, Y. Liu, C. Fu, J.P. Heremans, J.G. Snyder, X. Zhao. *Advanced Materials* **29**, 14, 1605884 (2017).
- [23] H.-S. Kim, Z.M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, G.J. Snyder. *APL Materials* **3**, 4, 041506 (2015).
- [24] S. Ahmad, R. Basu, P. Sarkar, A. Singh, A. Bohra, S. Bhattacharya, R. Bhatt, K.N. Meshram, S. Samanta, P. Bhatt, M. Navaneethan, Y. Hayakawa, A.K. Debnath, S.K. Gupta, D.K. Aswal, K.P. Muthe, S.C. Gadkari. *Materialia* **4**, 147 (2018).
- [25] S. Ahmad, A. Singh. *Physica B: Condensed Matter* **674**, 415534 (2024).
- [26] Y. Li, J. Li, J. Du, J. Han, Q. Xiang, C. Zhang. *Journal of Nuclear Materials* **528**, 151856 (2020).
- [27] K. Meng, L.-M. Zhao, N.-Y. Zhang, Z.-F. Zhang, W.-X. Shen, Y.-W. Zhang, B. Wan, C. Fang, L.-C. Chen, Q.-Q. Wang, J.-L. He, X.-P. Jia. *Rare Met.* **41**, 12, 4156 (2022).
- [28] A. Nozariasbmarz, P. Roy, Z. Zamanipour, J.H. Dycus, M.J. Cabral, J.M. LeBeau, J.S. Krasinski, D. Vashaee. *APL Materials* **4**, 10, 104814 (2016).

*Редактор Т.Н. Василевская*