

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.Ф. ИОФФЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Новиков Сергей Валерьевич

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИЛИЦИДОВ
ХРОМА И МАРГАНЦА

Специальность 01.04.10 — Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2014

Оглавление

Введение	4
1 Обзор литературы	14
1.1 Явления переноса в полупроводниках	14
1.1.1 Электропроводность	18
1.1.2 Термоэлектрические эффекты	21
1.1.3 Теплопроводность	25
1.2 Термоэлектрические материалы	29
1.2.1 Силициды металлов	29
1.2.2 Силицид хрома	31
1.2.3 Силицид марганца	32
1.3 Аморфные вещества	38
1.3.1 Проводимость в аморфном веществе	38
1.3.2 Термоэдс в аморфном состоянии вещества	43
1.3.3 Теплопроводность в аморфном состоянии	43
1.3.4 Фазовые превращения в аморфном веществе	44
1.4 Наноструктурирование	46
1.4.1 Виды наноструктурированного состояния вещества	46
1.4.2 Методы получения нанокристаллических веществ	48
1.4.3 Нанокристаллизация	50
1.4.4 Особенности нанокристаллических веществ	51

2	Методы исследования	54
2.1	Получение образцов	54
2.2	Методика измерения транспортных свойств	56
2.2.1	Измерение удельного сопротивления	58
2.2.2	Измерение термоэдс	64
2.3	Методы изучения структурного состояния вещества . .	67
3	Структурные свойства силицидов хрома и марганца	70
3.1	Структурные свойства и эволюция аморфной фазы	70
3.1.1	Модификация аморфного состояния	72
3.2	Структурные свойства нанокристаллической фазы	77
3.2.1	Нанокристаллизация	77
3.2.2	Изоляция нанокристаллической фазы	85
3.2.3	Перколяционный кластер	89
3.2.4	Параметры кристаллизации	90
3.2.5	Стабильность нанокристаллической фазы	97
3.3	Заключение к главе 3	99
4	Транспортные свойства тонких плёнок силицидов хрома и марганца	101
4.1	Транспортные свойства аморфной фазы	101
4.1.1	Аморфная фаза. Исходное состояние.	103
4.1.2	Аморфная фаза. Модифицированное состояние. .	108
4.1.3	Влияние состава на транспортные свойства аморфной фазы	113
4.2	Транспортные свойства нанокристаллической фазы	116

4.2.1	Транспортные свойства силицидов хрома и марганца на начальной стадии кристаллизации . . .	118
4.2.2	Перколяция	123
4.2.3	Поликристаллизация	129
4.2.4	Энергия активации	130
4.2.5	Селективное рассеяние и размерные эффекты . .	132
4.3	Влияние толщины плёнки и материала подложки на транспортные свойства	136
4.4	Фактор мощности силицидов хрома и марганца	140
4.5	Заключение к главе 4	145
Общие выводы		147
Благодарности		149
Список публикаций по теме диссертации		150
Список использованной литературы		151

Введение

Термоэлектрические устройства обладают высокой стабильностью и надежностью преобразования тепловой энергии в электрическую и электрической в тепловую [1]. Термоэлектрическое охлаждение находит широкое применение в различных областях науки и техники, а элементы Пельтье выпускаются в промышленных масштабах. Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) не нашли столь широкого распространения из-за малой эффективности преобразования. Однако они с успехом используются в особых условиях, где применить другие виды источников питания практически невозможно. Можно выделить несколько областей, в которых конкурировать с ТЭГ достаточно сложно: катодная защита магистральных газопроводов в районах дальнего севера, источники питания для космических аппаратов в глубоком космосе, утилизация тепловых потерь на промышленных объектах и транспорте.

Космическое применение ТЭГ доказало их надежность. Аппараты Вояджер 1 и Вояджер 2 с радиоизотопными термоэлектрическими генераторами были запущены в 1977 г. и работают по настоящее время. Марсоход Кьюриосити, бортовые устройства которого также питаются термоэлектрическим генератором, с 2012 г. успешно исследует поверхность Марса.

Среди тенденций конца XX и начала XXI века можно выделить миниатюризацию электронных устройств, которая привела к снижению потребляемой ими мощности. Так, например, появляются мик-

родатчики и "лаборатории на чипе", со средней потребляемой мощностью ~ 10 мкВт. Учитывая малость потребляемых мощностей, параметр эффективности для термоэлектрических источников питания таких устройств уже не всегда является определяющим. В нише маломощных устройств, более важными характеристиками окажутся: стабильность, надежность, компактность, возможность интегрирования с кремниевой электроникой.

В сфере маломощной электроники успешными могут оказаться тонкоплёночные термоэлектрические генераторы. Они могут обеспечивать энергией маломощные чипы, датчики и т.п. Одним из главных достоинств тонкоплёночных источников питания является потенциальная возможность их интеграции на одной подложке с электронными компонентами, в рамках единого технологического процесса изготовления прибора. Такие источники будут отличаться стабильностью, надежностью, смогут выдержать вибрационные и тепловые нагрузки.

Для реализации тонкоплёночных термоэлектрических источников питания необходимо решить как прикладные, так и фундаментальные физические задачи. К фундаментальным задачам можно отнести: изучение области стабильности материалов, транспортные свойства, структурные свойства, эффекты, связанные с понижением размеров термоэлектрических материалов и размерные эффекты в них. Необходимо исследовать химическую стабильность и механическую прочность, воздействие радиации на такие структуры.

Величина, определяющая эффективность термоэлектрического преобразования энергии, выражается через параметр $Z = \frac{S^2}{\rho\kappa}$, где S - коэффициент термоэдс, ρ - удельное сопротивление материала, κ - удельная теплопроводность. Работы по увеличению эффективности термоэлектрического преобразования ведутся в двух направлениях: поиск новых материалов (увеличение параметра Z) и новых конструкций преоб-

разователей. Целью в поиске новых материалов является получение материала, который, с одной стороны, обладал бы высокой электропроводностью, а с другой - малой теплопроводностью и, конечно, высокой термоэдс. Два первых условия практически противоречат друг другу. Тем не менее активно ведётся поиск таких систем, в которых носители заряда могли бы свободно перемещаться в веществе, а распространение фононов было бы затруднено (системы "электронный кристалл –фононное стекло").

Наноструктурирование

Параметр термоэлектрической эффективности Z обратно пропорционален теплопроводности, поэтому уменьшение теплопроводности является одним из возможных путей повышения Z . В твердых телах тепло переносится двумя, в первом приближении независимыми, системами: носителями электрического заряда, с соответствующим коэффициентом теплопроводности κ_{el} ; и колебаниями решетки - фононами, с коэффициентом теплопроводности κ_{ph} . Подавление решеточной теплопроводности благодаря рассеянию фононов на структурных дефектах решетки было, и остается одним из основных направлений в поисках более эффективных термоэлектрических материалов. Первыми шагами в этом направлении были исследования разнообразных мелкодисперсных систем с размерами зерен в несколько микрометров. В таких системах наблюдалось ожидаемое снижение теплопроводности за счёт рассеяния фононов на границах зерен, но одновременно происходило увеличение электросопротивления за счет рассеяния носителей заряда на тех же границах. При этом влияние границ на термоэдс практически отсутствовало. Поскольку, $\rho \cdot \kappa \approx const$ и $S \approx const$, то и $Z \approx const$. Поэтому попытки использовать мелкодисперсные вещества для повышения эффективности особых успехов не принесли.

На данный момент, одним из наиболее перспективных путей повышения эффективности термоэлектрических преобразователей считается создание наноструктурированных материалов [2, 3]. Наноструктурирование открывает новые возможности для модификации транспортных свойств материалов за счет управляемого изменения их структуры [4]. Под наноструктурированием понимается ряд технологических приёмов, позволяющих получать материалы, в которых размерные эффекты существенно влияют на их свойства. Наноструктуры – это объекты с размерами в несколько десятков нанометров и меньше.

Можно выделить несколько классов наноструктурированных материалов. 1) Низкоразмерные структуры, такие как двумерные квантовые долины, одномерные квантовые нити и нуль-размерные квантовые точки; повышение термоэлектрической эффективности в таких системах связывается с усилением зависимости плотности электронных состояний от энергии при понижении размерности [2]. 2) Наноккомпозиты - материалы, содержащие нановключения другого материала [4, 5]. 3) Нанокристаллические (НК) вещества [6–8]. В двух последних в качестве основного механизма повышения эффективности рассматривается подавление решеточной теплопроводности благодаря рассеянию фононов на неоднородностях с масштабом от единиц до десятков нанометров, и увеличение термоэдс за счет селективного рассеяния носителей заряда на границах кристаллитов [9].

Нанокристаллические материалы характеризуются размерами кристаллитов от единиц до десятков нанометров. При этом значительная доля материала находится в межкристаллитных границах. При размере зерна 5 нм около 50% атомов находится на границах зёрен или в межзёренном пространстве [10]. Другой важной особенностью является то, что средняя длина свободного пробега электрона или фонона могут быть соизмеримы с размерами нанокристаллов, а это означает, что

основная доля рассеяния будет происходить не в самих зёрнах, а на их границах. Поэтому электронный транспорт нанокристаллического материала сильно зависит от характера взаимодействия носителей заряда с межкристаллитными границами. Кроме того, рассеяние на границах может приводить к частичной локализации носителей заряда внутри нанокристаллов и существенно изменять электронную структуру материала. Поэтому, при размерах зёрен в десятки нанометров параметры электронной структуры могут зависеть от индивидуальных размеров кристаллитов, т. е. такой материал может представлять собой систему огромного числа гетеропереходов. Все вышеперечисленные особенности и многочисленные теоретические работы, предсказывающие повышение термоэлектрической эффективности в наноструктурированных материалах, вызывают растущий интерес к их исследованию.

Метод получения нанокристаллического состояния является одним из самых важных факторов в исследовании НК материалов. В частности, одной из важнейших проблем является проблема загрязнения межкристаллитных границ, т.к. в большинстве случаев используется метод прессования из ранее перемолотого порошка, содержащего наночастицы. Ввиду сильно развитой поверхности порошка устранить неконтролируемое загрязнение в таком технологическом процессе практически невозможно. Даже при одинаковом исходном составе нанопорошка, используя разные методы приготовления материала, можно получить вещества со значительной разницей в свойствах [11, 12].

Для того чтобы сделать вывод о влиянии наноструктурирования на термоэлектрические свойства материалов и о возможности увеличения их эффективности, необходимо отделить изменения свойств, связанные с самим наноструктурированием и изменения, вызванные загрязнениями, искажениями структуры или другими посторонними факторами в ходе наносинтеза.

Метод, применяемый в нашем исследовании, позволяет получать нанокристаллический материал в ходе твердотельной химической реакции без взаимодействия с окружающей средой. Для получения нанокристаллического состояния был выбран метод кристаллизации из аморфной фазы в инертной атмосфере чистого гелия. Таким образом, удаётся избежать неконтролируемых загрязнений. Изучение НК материала, полученного подобным методом, даёт возможность определить влияние наноструктурирования на термоэлектрические свойства.

В качестве исследуемых соединений были выбраны силициды хрома и марганца. Эти материалы легко кристаллизуются из аморфной фазы с образованием НК состояния. Кроме того, они дешевы, легкодоступны и нетоксичны. В перспективе силициды могут найти широкое применение как термоэлектрические материалы. Создание НК материалов с заданными свойствами является одной из наиболее актуальных задач в области физики полупроводников. Для достижения этой цели необходимо глубокое понимание процессов переноса тепла и заряда в НК материалах. Основной целью данной работы является экспериментальное изучение особенностей электронных транспортных свойств в НК соединениях.

Целью настоящей работы является исследование влияния нанокристаллизации на термоэлектрические свойств полупроводниковых соединений на основе силицидов хрома и марганца.

Задачи, решаемые для достижения поставленной цели:

- Анализ существующих данных об исследуемых материалах и наноструктурировании.
- Получение материалов заданного состава в аморфном и нанокристаллическом состоянии.
- Выявление факторов, определяющих параметры кристаллизации в ходе наносинтеза.

- Изучение структурного состояния веществ различного состава на каждой стадии наносинтеза.
- Изучение транспортных свойств веществ различного состава на каждой стадии наносинтеза и их связи со структурой материала.
- Изучение области стабильности материалов в зависимости от структурного состояния вещества и его состава.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Установлено, что аморфные плёнки силицидов хрома и марганца претерпевают структурную релаксацию при температурах ниже температуры кристаллизации на 150 К.

2. Показано, что проводимость в аморфном состоянии силицидов хрома и марганца осуществляется по делокализованным состояниям. Температурная зависимость удельного сопротивления $p\text{-Cr}_{1-x}\text{Si}_x$, для составов $x < 0.76$, имеет металлический характер и определяется рассеянием дырок на структурном беспорядке.

3. Установлено, что на начальной стадии кристаллизации силицидов хрома и марганца, проводимость композитов аморфная матрица - нанокристаллический силицид определяется рассеянием носителей заряда аморфной матрицы на нанокристаллитах, амплитуда этого рассеяния сильно зависит от энергии носителей заряда. Увеличение числа кристаллитов в процессе кристаллизации и формирование энергетических барьеров на интерфейсах с аморфной матрицей приводит к уменьшению электропроводности.

4. Экспериментально показано, что фактор мощности в нанокристаллическом состоянии силицидов хрома и марганца превышает фактор мощности в поликристаллических силицидах того же состава. Рост фактора мощности связан с увеличением термоэдс за счёт сильной зависимости амплитуды рассеяния носителей заряда на границах нанокристаллитов от их энергии.

Достоверность полученных научных результатов обеспечивается использованием стандартных методик измерений и поверкой на эталонных образцах. Кроме того, полученные данные для образцов в поликристаллическом состоянии хорошо согласуются с известными в литературе. Выводы обсуждались с привлечением ведущих специалистов в исследуемой области, и были представлены на различных международных и российских конференциях.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые изучены термоэлектрические свойства тонких плёнок $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$, где $x=0.65-0.89$ и $\text{MnSi}_{2.2}$, $\text{MnSi}_{2.2}+2\%\text{Cr}$ в трёх состояниях: аморфном, нанокристаллическом, поликристаллическом. При этом все состояния были последовательно получены на одном и том же образце.

2. Впервые определены зависимости температуры кристаллизации силицидов хрома от составов исходных аморфных фаз.

3. Показано, что аморфная структура силицидов хрома и марганца претерпевает изменения на межатомном уровне при температуре выше 400 К.

4. Впервые экспериментально доказано повышение термоэлектрического фактора мощности в нанокристаллических силицидах хрома и марганца по сравнению с соответствующими поликристаллическими соединениями.

5. Впервые показано, что повышение термоэлектрической эффективности в нанокристаллических силицидах хрома и марганца связано с селективным рассеянием носителей заряда (дырок) на межкристаллитных барьерах.

6. Определены области стабильности аморфной и нанокристаллической фазы для различных составов.

Научная и практическая значимость работы состоит в том, что экспериментально доказано влияние нанокристаллизации на термо-

электрические свойства силицидов хрома и марганца. Получена важная информация о параметрах кристаллизации и структурных изменениях в ходе наносинтеза аморфных образцов разных составов. Важнейшим результатом работы является экспериментальное подтверждение повышения термоэлектрической эффективности материалов благодаря наноструктурированию. Определены области стабильности аморфной и нанокристаллической фаз силицидов хрома и марганца.

Данные об особенностях транспортных свойств и их связи со структурным состоянием материалов вносят вклад в развитие существующих представлений о кинетике кристаллизации аморфных силицидов. Собранные данные можно использовать для прогнозирования транспортных свойств, как аналогичных нанокристаллических материалов, так и наноструктурированных объёмных материалов. Результаты работы можно использовать для оценки возможности применения наноструктурирования в качестве метода для улучшения свойств термоэлектрических материалов. Полученные данные о термоэлектрических свойствах силицидов хрома и марганца в разных состояниях могут быть использованы при разработке тонкопленочных термоэлектрических преобразователей.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе, представлены на конференциях и семинарах: 7th International Conference Amorphous and Microcrystalline Semiconductors 2010 (28 июня – 1 июля, Санкт-Петербург), 12-я молодёжная конференция для молодых учёных Санкт-Петербурга и Северо-Запада ФизикА.СПб 2010 (27-28 октября, Санкт-Петербург), XI Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества 2010 (15-21 ноября, Екатеринбург), XII Межгосударственный семинар Термоэлектрики и их применения 2010 (23 – 24 ноября,

Санкт-Петербург), Международная зимняя школа по физике полупроводников 2010 (25-28 февраля, Зеленогорск), Семнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных 2011 (25 марта – 1 апреля, Екатеринбург), The 9th European Conference on Thermoelectrics 2011 (28-30 Сентября, Салоники, Греция), 18 Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных 2012 (29 марта – 5 апреля, Красноярск), XIII Межгосударственный Семинар “Термоэлектрики и их применения” 2012 (13-14 ноября, Санкт-Петербург), II Международная научно-техническая конференция «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ» 2012 (28-30 ноября, Санкт-Петербург), 19 Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных 2013 (28 марта – 4 апреля, Архангельск), 11th European Conference on Thermoelectrics, ECT 2013, (18-20 ноября, Нидерланды).

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 18 печатных работах, из них 5 статей в журналах, входящих в перечень ВАК и международную систему цитирования ISI Web Of Science.

Объём и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Общий объём диссертации 167 страниц, включая 65 рисунков, 10 таблиц и список литературы из 149 наименований.

Глава 1

Обзор литературы

1.1 Явления переноса в полупроводниках

В отсутствии электрического поля носители заряда в твёрдом теле движутся хаотично, обладая некоторой тепловой скоростью. При этом функция распределения носителей заряда по скоростям будет симметрична, т.е. количество носителей с равной, но противоположной скоростью будет одинаковым, так что средняя скорость всего ансамбля носителей заряда равна нулю. При наложении электрического поля все носители ускоряются вдоль силовых линий поля, при этом средняя скорость всего ансамбля будет отличной от нуля. Функция распределения при этом перестанет быть симметричной.

Пусть носители движутся под действием электрического поля, в этом случае на длине свободного пробега они будут приобретать дополнительную скорость $v = (eE/m)\tau$. Однако при столкновениях они теряют часть приобретенной кинетической энергии. В результате устанавливается динамическое равновесие системы, т.е. равновесие между приобретением энергии во внешнем поле и потерей ее в результате столкновений. В таком случае состояние системы можно описать функцией распределения носителей по энергии f . Эту функцию можно представить в виде

$$f = f_0 + f_1,$$

где f_0 - функция распределения носителей в равновесном состоянии, а f_1 - неравновесная добавка. Динамическое равновесие можно записать в виде

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{pol} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{stl} = 0, \quad (1.1)$$

где слагаемое $(\frac{\partial f}{\partial t})_{pol}$ связано с полем, а $\frac{\partial f}{\partial t}_{stl}$ связано со столкновениями носителей и потерей энергии, полученной от поля. Уравнение (1.1) называется кинетическим уравнением Больцмана.

В ходе его решения (в отсутствии магнитных полей) получается следующее равенство

$$\mathbf{v}(\nabla_{\mathbf{r}} f_{0\mathbf{k}}) + \frac{e\mathbf{E}}{m}(\nabla_{\mathbf{v}} f_{0\mathbf{k}}) = \int (f_{1\mathbf{k}'} - f_{1\mathbf{k}}) w_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} dg_{\mathbf{k}'}, \quad (1.2)$$

где w'_{kk} вероятность перехода из состояния с волновым вектором k в k' , $\mathbf{E}$ - напряжённость электрического поля, m - масса электрона, g - функция плотности состояния.

Правая часть уравнения это интеграл по всему фазовому пространству. Таким образом, неравновесная функция распределения в точке r, k зависит от функции распределения во всех точках фазового пространства. Выражение 1.2 можно упростить исходя из того, что интегрирование можно производить не по всему фазовому пространству, а только по сфере толщиной ΔE , характеризующую неупругие столкновения. Т.к. столкновения происходят только внутри этого слоя, то $(df/dt)_{stl}$ зависит только от распределения электронов в нём. Тогда может существовать время релаксации τ для данного слоя, который является функцией только энергии. В этом случае будет справедливо выражение:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{stl} = -\frac{f_1}{\tau}. \quad (1.3)$$

Учитывая (1.1), (1.2), и (1.3) можно записать f_1 в виде

$$f_1 = \tau \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{stl} = \tau \left(\mathbf{v} \nabla_{\mathbf{r}} f_0 + \frac{e}{m} (\mathbf{E} \nabla_{\mathbf{v}} f_0) \right). \quad (1.4)$$

После математических преобразований (1.4), получается окончательный вид уравнения для нестационарной функции распределения

$$f_1 = \tau \left(\frac{\mu - \varepsilon}{T} \nabla T - \nabla(\mu - e\varphi) \right) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v_x, \quad (1.5)$$

где ε - кинетическая энергия электрона.

Зная функцию времени релаксации τ , можно определить f_1 . Расчёт времен релаксации для различных случаев даёт следующие результаты для длины свободного пробега $l = v\tau$.

1) Рассеяние на ионах примеси

$$l \sim \varepsilon^2.$$

2) Рассеяние на акустических фононах

$$l \sim \varepsilon^0.$$

3) Рассеяние на оптических фононах

а) Для $T \ll \theta$, где θ - температура Дебая

$$l \sim \varepsilon^{1/2},$$

б) Для $T > \theta$

$$l \sim \varepsilon.$$

В отсутствии магнитного поля для электрического j и теплового потока q можно записать

$$j = \overline{env} = e \int v f_1 dG(\varepsilon), \quad (1.6)$$

$$q = \overline{\varepsilon nv} = \int \varepsilon v f_1 dG(\varepsilon), \quad (1.7)$$

где G - функция плотности состояний по энергии.

Поскольку функция f_1 является линейной функцией градиента потенциала и градиента температуры (1.5), можно представить (1.6) и (1.7) в феноменологическом виде

$$j = L_{EE}E + L_{ET}\nabla T, \quad (1.8)$$

$$q = L_{TE}E + L_{TT}\nabla T. \quad (1.9)$$

Из (1.8) и (1.9) можно вывести следующие выражения для электропроводности σ , теплопроводности κ и коэффициента термоэдс α

$$\sigma = L_{EE},$$

$$\alpha = L_{ET}/L_{EE},$$

$$\kappa = L_{TT} - \frac{L_{TE}L_{ET}}{L_{EE}}.$$

Зная вид неравновесной функции f_1 , можно вычислить все транспортные коэффициенты.

1.1.1 Электропроводность

Из закона Ома следует, что удельное сопротивление ρ определяется как коэффициент пропорциональности между напряжённостью электрического поля $\mathbf{E}$ в некоторой точке металла и вызываемой им плотностью тока $\mathbf{j}$

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}.$$

Плотность тока - вектор, параллельный потоку заряда, величина которого равна количеству заряда, проходящему за единицу времени через единичное сечение, перпендикулярное потоку.

Из теории Друде следует, что

$$\mathbf{j} = -ne\mathbf{v},$$

где $\mathbf{v}$ средняя скорость электронов и равна

$$\mathbf{v} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m},$$

где τ время релаксации, m - масса электрона. Тогда

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \sigma = \frac{ne^2\tau}{m}.$$

В случае, когда рассматриваются полупроводники и проводимость осуществляется носителями обоих знаков можно записать

$$\mathbf{j} = en_e\mathbf{v}_e + en_h\mathbf{v}_h,$$

где n_e и n_h концентрации электронов и дырок, а $\mathbf{v}_e$ и $\mathbf{v}_h$ их дрейфовые скорости.

Подвижность заряда u определяется как

$$\mathbf{v} = u\mathbf{E},$$

тогда

$$\mathbf{j} = (n_e u_e + n_h u_h)e\mathbf{E}.$$

Введя время релаксации $\tau = l/v$, подвижность можно записать в виде

$$u = \frac{e}{m}\tau.$$

При рассмотрении движения электрона в кристаллической решетке, можно выделить два механизма рассеяния. 1) Рассеяние на дефектах решётки. В этом случае

$$l \sim v^4 \sim \varepsilon^2.$$

Это означает, что электроны с разными скоростями дадут разный вклад в проводимость. Кроме того, в данном случае для подвижности можно записать

$$u \sim T^{3/2}.$$

2) Рассеяние на тепловых колебаниях решетки. Этот механизм рассеяния играет основную роль при высоких температурах. Поскольку рассеяние будет зависеть от вида колебаний, то длина свободного пробега, а следовательно и подвижность для разных случаев будет различна. В ионных полупроводниках при рассеянии на оптических колебаниях при $T > \theta$

$$u \sim \varepsilon^{-1/2}T^{-1}$$

в невырожденных полупроводниках $\varepsilon \sim T$, поэтому

$$u \sim T^{-1/2}.$$

При условии, что $T < \theta$

$$u \sim e^{\theta/T}.$$

В ковалентных полупроводниках при рассеянии на акустических колебаниях

$$u \sim T^{-3/2}.$$

Выражения для концентрации носителей, например электронов, можно записать в виде

$$n = \int_{E_g}^{\infty} D_e f_e d\varepsilon,$$

где D_e - плотность состояний электронов

$$D_e d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\varepsilon - E_g)^{1/2} d\varepsilon,$$

а f_e - функция распределения электронов по энергии (распределение Ферми-Дирака)

$$f_e = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1},$$

тогда выражение для концентрации примет вид

$$n = 2 \left(\frac{m_e kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu - E_g}{kT}\right).$$

Используя тот факт, что в собственном полупроводнике число носителей обоих знаков одинаково, можно получить зависимость для уровня химического потенциала

$$\mu = \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_h}{m_e}.$$

Когда в полупроводник вводятся примеси, появляется примесная проводимость. Концентрация носителей (при $kT \ll E_d$), обусловленная ионизацией примесей, например доноров, имеет вид

$$n \approx (n_0 N_d)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_d}{2kT}\right),$$

где

$$n_0 = 2(m_e kT / 2\pi\hbar^2)^{3/2}.$$

Здесь N_d - концентрация доноров.

В случае с дырочной проводимостью все зависимости являются аналогичными [13, 14].

1.1.2 Термоэлектрические эффекты

Эффект Зеебека

Термоэлектродвижущая сила (термоэдс) – это разность потенциалов, возникающая в цепи при наличии разности температур и при отсутствии тока (эффект Зеебека).

Чтобы получить строгий вывод термоэдс, необходимо подставить выражение для неравновесной функции распределения (1.5) при наличии градиента температуры в выражение для плотности тока (1.6), приравняв плотность тока к нулю, и из этого условия найти электрическое поле $E = -\nabla\varphi$.

$$\nabla \left(\frac{\mu}{e} - \varphi \right) = \frac{k}{e} \left(\frac{1}{T} \frac{\int \varepsilon^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tau g(\varepsilon) d\varepsilon}{\int \varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tau g(\varepsilon) d\varepsilon} - \frac{\mu}{kT} \right) \nabla T \quad (1.10)$$

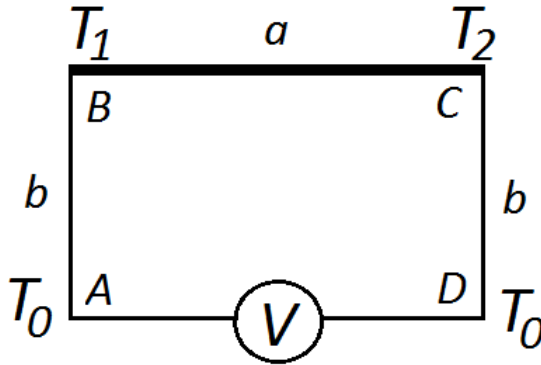


Рис. 1.1: Схема измерения термоэдс.

Термоэдс возникает в материале за счёт разности температур горячей и холодной стороны. Пусть исследуемый материал "а" помещен в градиент температуры и соединен с вольтметром проводами "b", Рис. 1.1. Тогда, чтобы вычислить термоэдс, необходимо рассчитать разность потенциалов между точками А и D.

$$V = - \int_A^D \nabla \varphi dx \quad (1.11)$$

В выражении (1.11) в качестве интегрирования по координате можно перейти к интегрированию по температуре на основании (1.10) и того, что при контакте материалов происходит выравнивание уровня Ферми, т.е. $\nabla\mu = 0$.

Этот интеграл можно заменить суммой интегралов по отдельным участкам цепи

$$V = - \left(\int_A^B S_b dT + \int_B^C S_a dT + \int_C^D S_b dT \right).$$

В итоге получим

$$V = - \left(\int_A^B (S_b - S_a) dT \right). \quad (1.12)$$

Принимая во внимание (1.10) и (1.12) коэффициент термоэдс, можно записать в виде:

$$S_{a,b} = \frac{k}{e} \left(\frac{\frac{1}{T} \int \varepsilon^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tau g(\varepsilon) d\varepsilon}{\int \varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tau g(\varepsilon) d\varepsilon} - \frac{\mu}{kT} \right).$$

Из (1.12) видно, что $S_{a,b}$ является относительным коэффициентом ветвей а и b.

Если ток переносится электронами с энергиями близкими к E_F , то для случая металлов (сильновырожденного электронного газа) можно записать [15]

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3 e} \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right)_{E=E_F}.$$

В случае простой параболической зонной структуры и степенной зависимости длины свободного пробега электрона ($l \sim \varepsilon^r$)

$$S = \frac{\pi^2 k}{3 e} (r + 1) \frac{kT}{\mu}.$$

Для случая произвольной степени вырождения

$$S = \frac{k}{e} \left[\frac{r+2}{r+1} \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} - \mu^* \right], \quad (1.13)$$

где $\mu^* = \mu/kT$, $F_r(\mu^*)$ и $F_{r+1}(\mu^*)$ - интегралы Ферми:

$$F_{r+1}(\mu^*) = \int_0^\infty \frac{x^r dx}{e^{x-\mu^*} + 1}.$$

В случае невырожденного электронного газа ($\mu^* < -2$) выражение (1.13) принимает вид

$$S = \frac{k}{e} \left[r+2 + \ln \frac{2(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3 n} \right], \quad (1.14)$$

где m - эффективная масса плотности состояний.

В случае нескольких сортов носителей выражение для термоэдс становится

$$S = \frac{\sum S_i \sigma_i}{\sum \sigma_i},$$

где S_i - парциальная термоэдс для i - го сорта носителей, вычисленная согласно (1.13) и (1.14) с учётом знака носителей, и σ_i соответствующая электропроводность [16].

Эффект Томсона

Если в однородном проводнике имеется градиент температуры в направлении оси X и в том же направлении течет электрический ток с плотностью j , то в каждой единице объема в единицу времени выделяется, кроме джоулева тепла j^2/σ , еще дополнительное тепло

$$-\alpha_T j \frac{dT}{dx}.$$

Здесь α_T — коэффициент Томсона, зависящий от рода вещества и его состояния. В отличие от джоулева тепла, тепло Томсона пропорционально первой степени j . Поэтому при изменении направления тока

на обратное тепло Томсона изменяет знак: вместо поглощения тепла наблюдается его выделение, и наоборот. При наличии градиента температуры в проводнике имеется еще тепловой поток, обусловленный теплопроводностью вещества. При этом количество тепла, проходящее через единицу поверхности в единицу времени в направлении X , есть

$$-\kappa \frac{dT}{dx},$$

где κ — коэффициент теплопроводности. Если этот поток изменяется в пространстве (вследствие изменения κ или dT/dx), то в объеме проводника тоже выделяется тепло

$$\frac{d}{dx} \left(\kappa \frac{dT}{dx} \right).$$

В общем случае, когда направления j и ∇T не совпадают, полная генерация тепла в единицу времени и в единице объема проводника равна

$$Q = \frac{j^2}{\sigma} - \alpha_T j \nabla T + \text{div}(\kappa \nabla T).$$

Здесь первое слагаемое дает джоулево тепло, второе — тепло Томсона, а третье обусловлено теплопроводностью. В стационарном состоянии $Qv = 0$. Поэтому в проводнике устанавливается такое пространственное распределение температуры, при котором тепло, отводимое теплопроводностью, как раз равно сумме тепла Джоуля и тепла Томсона [17].

Эффект Пельтье

Обратимое выделение тепла наблюдается также у границы контакта двух различных проводников. Количество тепла, выделяемое на единице площади контакта в единицу времени, Q_s , равно

$$Q_s = \Pi_{12} j.$$

Здесь j — плотность тока через контакт, а Π_{12} — коэффициент Пельтье, зависящий от свойств контактирующих проводников. Индексами 1,2 обозначено, что ток предполагается направленным от проводника 1 к проводнику 2. При изменении направления тока на обратное вместо выделения тепла наблюдается его поглощение, и наоборот. Следовательно,

$$\Pi_{12} = \Pi_{21}.$$

Причина выделения (поглощения) тепла Пельтье заключается в том, что средние энергии электронов E_1 и E_2 , в различных проводниках 1 и 2 неодинаковы, даже если оба проводника имеют одну и ту же температуру. Поэтому при наличии тока для поддержания температуры контакта постоянной от него необходимо либо отводить энергию, если $E_1 > E_2$ (выделение тепла Пельтье), либо подводить ее к контакту, когда $E_1 < E_2$ (поглощение тепла Пельтье). Теория явлений переноса показывает, что Π_{21} можно представить в виде разности:

$$\Pi_{12} = \Pi_1 - \Pi_2.$$

Из неё следует также, что термоэлектрические кинетические коэффициенты S , α_T и Π не являются независимыми, а связаны соотношениями:

$$\begin{aligned}\Pi &= S \cdot T, \\ \alpha_T &= T \frac{dS}{dT},\end{aligned}$$

которые называются соотношениями Томсона.

1.1.3 Теплопроводность

Если через образец с поперечным сечением A проходит количество тепла dQ за время dt , а распределение температуры в теле описывается функцией dT/dx , тогда

$$\frac{dQ}{dt} = \kappa \frac{dT}{dx} A,$$

где κ коэффициент теплопроводности вещества.

В твердом теле существуют два основных механизма переноса тепла: упругими колебаниями и свободными электронами. Полная теплопроводность может быть записана в виде:

$$\kappa = \kappa_1 + \kappa_2.$$

Электронная теплопроводность

Для полупроводников с одним видом носителей величина κ_2 связана с электропроводностью соотношением Видемана-Франца:

$$\frac{\kappa_2}{\sigma} = L' \left(\frac{k}{e} \right)^2 T,$$

где L' - безразмерный коэффициент. Для невырожденного электронного газа $A = r + 2$, в случае вырождения $A = \pi^2/3$. Здесь r определяется из условий $l \sim \varepsilon^r$.

Решеточная теплопроводность

Теплопроводность, вызванная переносом тепла колебаниями кристаллической решетки, имеет конечное значение из-за рассеяния фононов на дефектах решетки, примесях, и на фононах. Рассеяние фононов на фононах присутствует всегда, даже в идеальном кристалле. Механизм релаксации импульса в этом случае связан с процессами переброса (U - процессами).

Фонон-фононное рассеяние происходит с участием трех фононов. При этом будут выполняться законы сохранения энергии и импульса. В случае нормальных (N) процессов законы можно записать в виде

$$\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2,$$

$$q_3 = q_1 + q_2.$$

В случае U - процессов будут выполняться законы сохранения немного в другой форме

$$\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2,$$

$$q_3 = q_1 \pm q_2 \pm g,$$

где $\mathbf{g}$ - вектор обратной решетки. Это означает, что сумма волновых векторов будет меняться скачком на величину $\mathbf{g}$. Именно эти процессы ответственны за конечное тепловое сопротивление кристалла при низких температурах.

Уравнение для теплового потока можно записать в виде (1.7)

$$Q = \Sigma h\omega_q \vartheta_q N_q. \quad (1.15)$$

Решая кинетическое уравнение для фононов

$$\left(\frac{\partial N_q}{\partial t} \right)_{drf} = \left(\frac{\partial N_q}{\partial t} \right)_{stl},$$

(drf - дрейфовый член, а stl - член столкновений)

можно найти неравновесную функцию распределения N_1 для фононов.

$$N_1 = \tau(q) \vartheta_q \nabla T \frac{\partial N_q^0}{\partial T},$$

где N_q^0 - равновесная функция распределения (распределение Бозе-Эйнштейна).

Подставив полученное выражение для N_1 в (1.15), можно получить выражение для фононной теплопроводности. Однако, необходимо знать вид функции времени релаксации для фононов. Для каждого вида рассеяния она будет своя. Полное время релаксации при наличии нескольких механизмов рассеяния фононов можно записать в виде:

$$\tau_q^{-1} = \tau_L^{-1} + \tau_I^{-1} + \tau_r^{-1} + \tau_d^{-1} + \tau_p^{-1}.$$

Здесь:

$\tau_L = c/L$ - время релаксации для рассеяния на границах зерен, где c - коэффициент порядка 1, L - характерная длина - приблизительно радиус круга, по сечению равного наименьшему сечению кристалла (не зависит от частоты),

$\tau_I^{-1} = I\omega^4$ - время релаксации за счет изотопического эффекта (разность масс основных и примесных атомов решетки), где I - коэффициент, пропорциональный числу примесей и разности масс в квадрате: $I \sim N(\Delta M)^2$,

$\tau_r^{-1} \sim q^4$ - время релаксации, обусловленное изменением атомных объемов и коэффициента упругой связи, вносимых примесными атомами,

$\tau_d^{-1} \sim q$ - время релаксации при рассеянии на дислокациях,

$\tau_p^{-1} = (B_N + B_U)T^3\omega^2$ - время релаксации при рассеянии фононов на фононах, где B_N и B_U характеризуют интенсивности нормальных процессов и процессов переброса [18].

Используя полученное выражение для полного времени релаксации, можно записать коэффициент решеточной теплопроводности в виде:

$$\kappa_1 = \frac{4\pi}{3(2\pi)^3} \int \tau(q)C(q)\vartheta_q^2 q^2 dq, \quad (1.16)$$

где

$$C(q) = \frac{d}{dT}(h\omega_q N_q^0) = \frac{(h\omega)^2}{kT^2} \frac{e}{(e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1)^2}.$$

На основании (1.16) можно сделать ряд выводов.

1. При достаточно низких температурах основную роль в переносе тепла играют длинноволновые фононы, поэтому основное рассеяние будет происходить на границах зерен, при этом l не зависит от температуры, а теплопроводность будет изменяться аналогично теплоемкости, т.е. $\kappa \sim T^3$.

2. При повышении температуры происходит рост числа фононов переносящих тепло, но в тоже время возрастает межфононное рассеяние.

Коротковолновые фононы практически не переносят тепло, но активно участвуют в процессах рассеяния. Поэтому теплопроводность будет иметь максимум при температуре значительно ниже дебаевской (θ).

Для бездефектных кристаллов теплопроводность обратно пропорциональна температуре, для кристаллов с небольшим количеством дефектов при $T > \theta$

$$\frac{1}{\kappa_1} = aT + b,$$

т.е. сопротивление, вносимое фононным и дефектным рассеянием, аддитивно [13, 16, 19].

1.2 Термоэлектрические материалы

Можно выделить несколько видов наиболее изучаемых термоэлектрических материалов. 1) Теллуриды [20–22]. 2) Клатраты - материалы, имеющие каркас, построенный из элементов IV группы и "гостевой" молекулы [23]. 3) Сплавы на основе магния [24, 25]. 4) Силициды переходных металлов [26]. 5) Скуттерудиты. Общая формула MX_3 $M=Co, Rh, Ir$, $X=P, As, Sb$. В кубической решетке металла образуется планарная структура из элементов X [27]. 6) Всевозможные оксиды [28]. 7) Органические материалы [29].

1.2.1 Силициды металлов

В работе исследуются термоэлектрические свойства силицидов переходных металлов. Переходные металлы (переходные элементы) - элементы d - и f - блоков Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, в атомах которых появляются электроны на d- и f-орбиталях [30]. Поскольку число валентных электронов заметно меньше числа орбиталей, то простые вещества, образованные переходными элементами, являются металлами.

Полупроводниковые силициды переходных металлов являются объектом исследования крупнейших мировых исследовательских центров. Благодаря высокой термической стабильности и стойкости к химическим обработкам, также интерес к силицидам стимулируется их хорошей технологической совместимостью с кремнием, возможностью выбора среди них полупроводников с различными значениями запрещенной зоны, экологичностью и безопасностью для человека. В настоящее время силициды рассматриваются как перспективные термоэлектрические материалы. На Рис. 1.2 представлены температурные зависимости фактора мощности для различных силицидов [26, 31–35]. В таблице 1.1 представлены основные параметры различных силицидов.

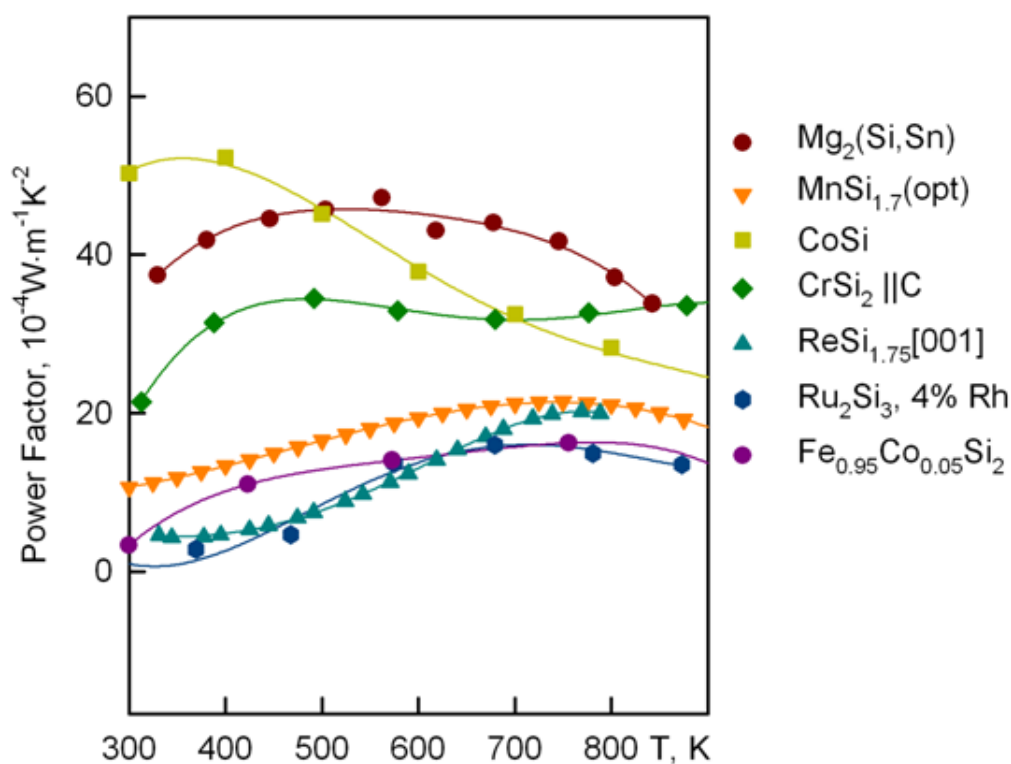


Рис. 1.2: Температурные зависимости фактора мощности для различных силицидов [26, 31–35].

Таблица 1.1: Свойства некоторых силицидов.

Материал	Температура плавления, К	Тип	E_g , эВ	ZT_{max}	Источник
$CrSi_2$	1763	p	0.4	0.25	[32]
$MnSi_{1.7}$	1430	p	0.66	0.9	[36, 37]
$FeSi_2$	1490	n, p	0.87	0.4 (n); 0.2 (p)	[38, 39]
Ru_2Si_3	1970	n, p	1.1	0.4 (n); 0.3 (p)	[40–42]
$ReSi_{1.75}$	2213	p	0.15	0.8	[43]
$CoSi_2$	1700	n	0.016	0.2	[44, 45]
$Mg_2(Si, Sn)$	1051–1375	n, p	0.36–0.77	1.2 (n); 0.5 (p)	[24]

1.2.2 Силицид хрома

Дисилицид хрома ($CrSi_2$), изоструктурная метастабильная фаза принадлежит к пространственной группе D6 гексагональной структуры. Максимум валентной зоны расположен в точке L, в то время как минимум зоны проводимости находится в точке M зоны Бриллюэна. Величины прямого перехода в точке L составляет 0,41 эВ. Величина непрямого перехода 0,29 эВ. Таким образом, исследуемый материал относится к классу узкозонных полупроводников. Анализ плотности электронных состояний показал, что вблизи уровня Ферми преобладают d-компоненты металла, в то время как вблизи дна валентной зоны — s- и p-орбитали кремния. Из этого можно заключить, что прямой переход в точке L, образованный в основном d-электронами металла, будет обладать низкой интенсивностью [46, 47].

Для силицида хрома характерна структура C40. Теоретически возможны следующие структуры : C54, C11b, C40. При этом теоретически наиболее устойчивая структура для силицида хрома C40, затем C11b и менее устойчивая C54 [48]. Экспериментальные значения параметров кристаллической решетки $CrSi_2$. На Рис. 1.3 представлены структуры ячеек дисилицида хрома [48].

Таблица 1.2: Расчётные значения параметров решетки CrSi_2

[48].

Структура	a, Å	c, Å
C54	7.695	8.518
C11b	3.219	2.443
C40	4.408	6.370

Таблица 1.3: Экспериментальные значения параметров кристаллической решетки CrSi_2 C40.

a, Å	c, Å	Источник
4.43	6.36	[49]
4.419	6.367	[50]

Зонная структура CrSi_2 показана на Рис.1.4 достаточно сложная она состоит из 15 3d состояний хрома и 24 3s, 3p состояний Si. Зонная структура захватывает область в 25 эВ. Нижние уровни имеют преимущественно 3s, 3p Si характер, которые постепенно переходят в 3d Cr вблизи E_F [51].

Дисилицид хрома имеет стехиометрическую формулу близкую к CrSi_2 , однако вблизи этого состава есть зона неустойчивости. Фазовая диаграмма соединения Cr-Si показана на Рис.1.5 [52].

1.2.3 Силицид марганца

Интенсивное изучение соединения Mn-Si обусловлено его особыми структурными и термоэлектрическими свойствами [32,53–55]. Высшие силициды марганца (ВСМ) обладают относительно высокими значениями термоэлектрической добротности, ZT таких материалов достигает значений 0.7 при 800 К [26].

ВСМ можно получить в ходе перитектической реакции при темпе-

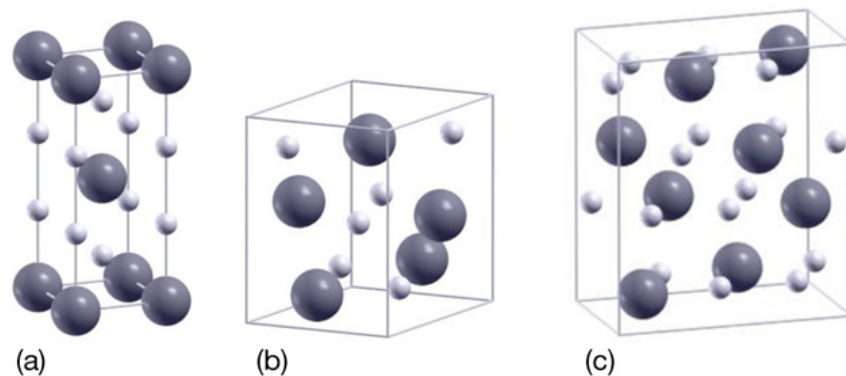


Рис. 1.3: Структура ячеек CrSi_2 . (a) C11b, (b) C40, (c) C54 [48].

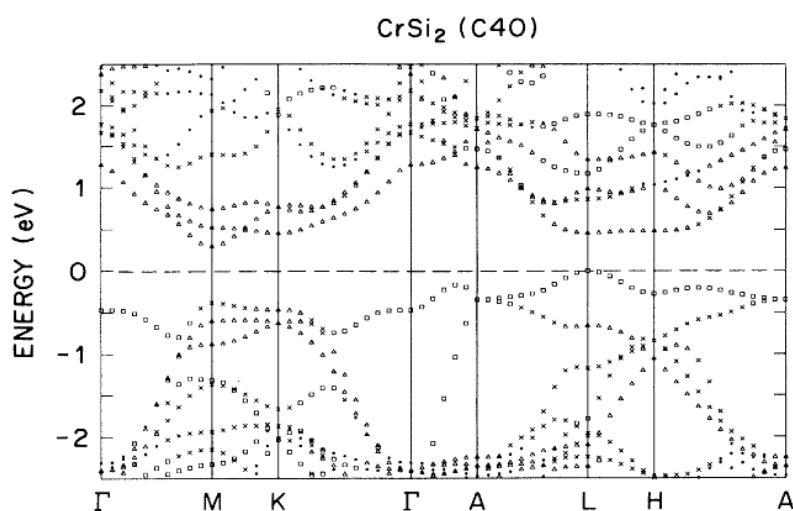


Рис. 1.4: Зонная структура CrSi_2 .

ратуре 1428 К. При протекании перитектической реакции существует равновесное состояние, при котором сосуществуют три фазы: две твёрдые (Mn и Si), а также фаза жидкого расплава. Фазовая диаграмма системы Mn-Si представлена на Рис.1.6 [56].

Для получения монокристаллов ВСМ используют следующие методы: метод Бриджмена [57, 58], метод Чохральского [32], методы химического транспорта [59]. Для получения поликристаллических образцов обычно используют методы горячего прессования [60, 61]. Тонкие пленки Mn-Si получают, например, методом твердофазной эпитаксии на кремниевую подложку [62].

При кристаллизации в монокристалле ВСМ возникает периодиче-

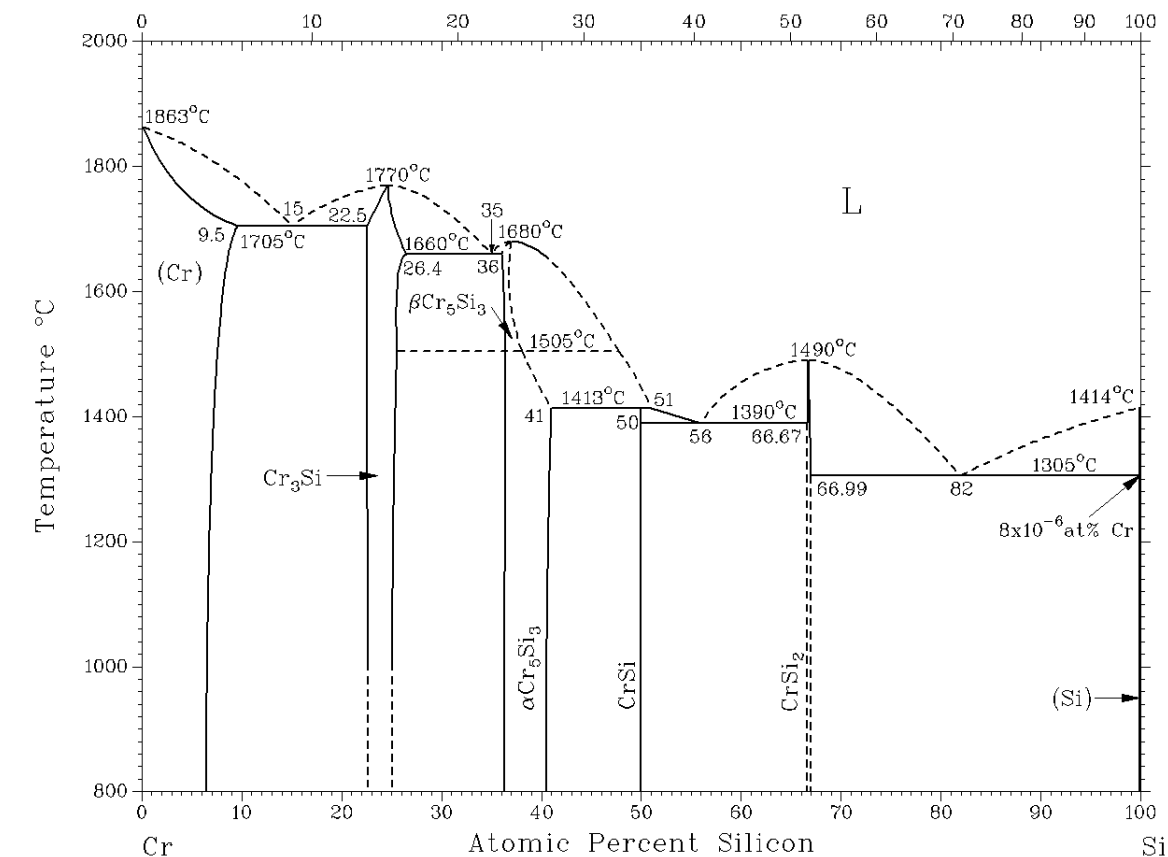


Рис. 1.5: Фазовая диаграмма Cr-Si [52].

ская структура, в которой вторая фаза образует тонкие слои по всему объёму кристалла. При этом эти слои не изменяют ориентации основной фазы вещества [63]. Материалы на основе ВСМ обладают существенной анизотропией свойств в широком температурном диапазоне [57]. Как показали исследования, это не связано с тем, что кристаллы ВСМ имеют вторую фазу в виде слоев [64].

Вопрос, связанный с точным определением стехиометрического состава ВСМ, до конца не изучен. В литературных источниках встречаются различные формулы для высшего силицида марганца: Mn_4Si_7 [65], $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ [66], $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ [67], $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ [68]. По поводу такой неопределённости существуют два мнения, что это или одна и та же фаза, или разные фазы с разными периодами решётки.

В качестве описания структуры ВСМ существует модель "Nowotny

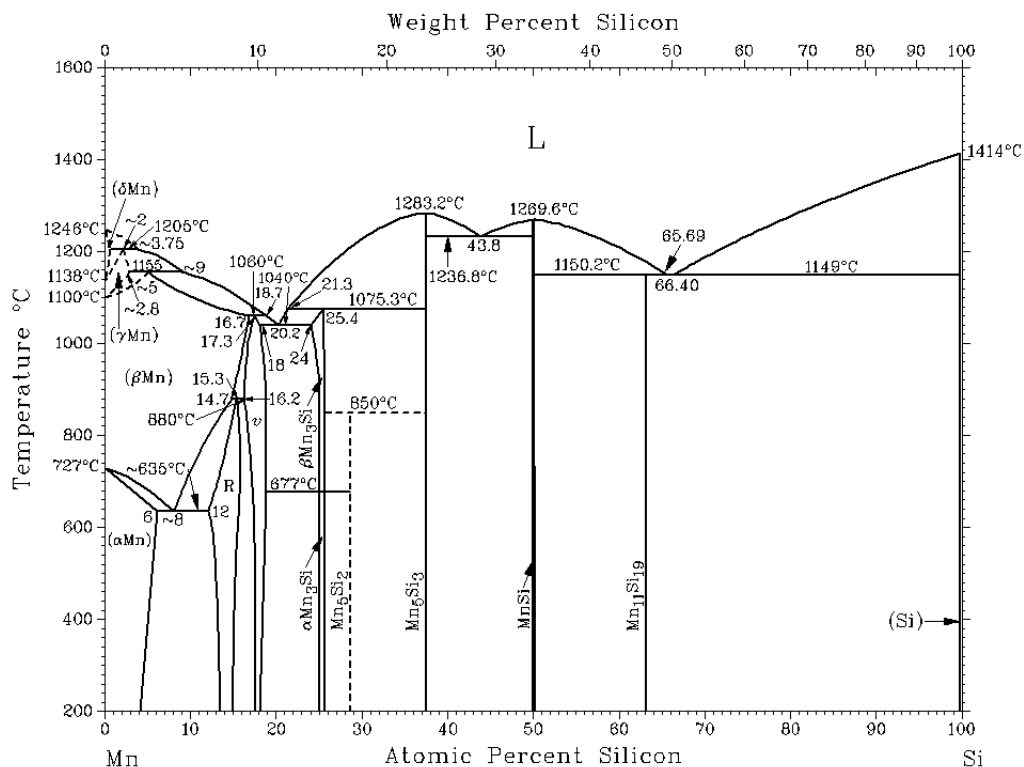


Рис. 1.6: Фазовая диаграмма Mn-Si [56].

chimney-ladder phases"("труба-лестница") [69]. Т.е. система представляет собой субфазу Si (chimney) и субфазу Mn (ladder), образуя систему, как показано на Рис. 1.7 [70]. [71]

В ВСМ было обнаружено, что при некоторых условиях может появиться особое состояние, при котором подрешетки Mn и Si слабо взаимодействуют в направлении оси (с) [55]. В этом состоянии сосуществует некоторая микро и наноконфигурация, имеющая фрактальный характер. Был сделан вывод, что такое состояние обеспечивает появление солитонов [72].

Методы электронной дифракции показали, что система Mn - Si при разных соотношениях компонентов имеет одинаковые параметры решётки (a), но разные (с). Высший силицид марганца имеет тетрагональную структуру, в которой каждый атом Mn окружён семью атомами Si [73]. Изучения структуры ВСМ также указывают на то, что

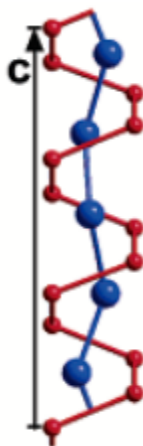


Рис. 1.7: Структура ячеек MnSi [70].

при комнатной температуре параметры подрешетки Mn и Si несогласованны [74]. Поэтому фазовая диаграмма в этом рассогласованном состоянии очень сложная и не подвергалась тщательному изучению. В тоже время структура, в случае согласованных подрешеток, изучена и определены параметры структуры Mn и Si. С изменением температуры могут происходить изменения в структуре и составе таких соединений из-за разницы в коэффициентах теплового расширения подрешеток Mn и Si. Параметры решётки некоторых структур Mn-Si представлены в таблице 1.4. Исследования показывают [75], что соотношение Mn и Si в системе Mn-Si существенно не влияет на термоэлектрические свойства материала.

Таблица 1.4: Параметры структуры соединений Mn-Si.

Mn-Si	N_{Si}/N_{Me}	Тип структуры	a	c	Источник
Mn ₄ Si ₇	1.75	Тетрагональная	5.525	17.463	[76]
Mn ₁₁ Si ₁₉	1.727	Тетрагональная	5.518	48.136	[77, 78]
Mn ₁₅ Si ₂₆	1.733	Тетрагональная	5.531	65.311	[67]
Mn ₂₆ Si ₄₅	1.730	Тетрагональная	5.515	113.36	[78]
Mn ₂₇ Si ₄₇	1.741	Тетрагональная	5.53	117.9	[79]

Данные о расчёте зонной структуры соединений Mn-Si приведены в работе [80]. Рассчитано, что $\text{MnSi}_{1.74}$ имеет запрещённую зону примерно 0,6 эВ и является прямозонным полупроводником. Для расчётов были взяты параметры $a=b=5.5271$, $c=4.3668$, Рис. 1.8.

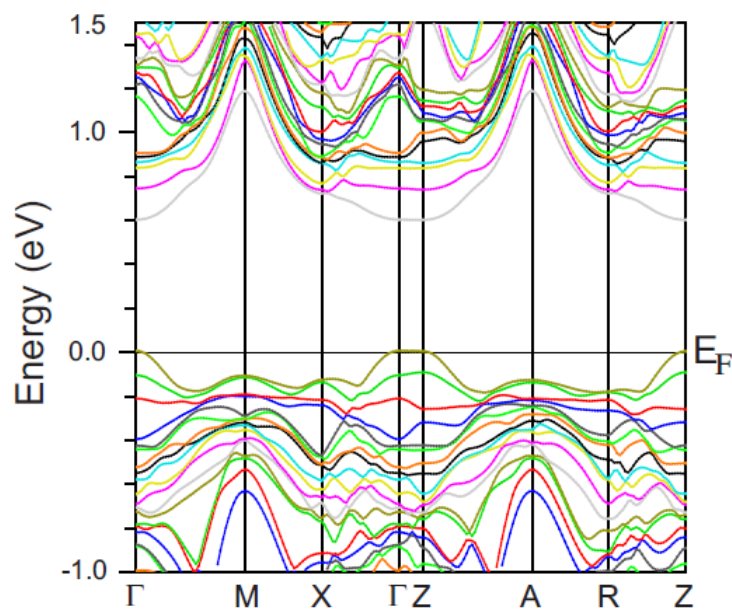


Рис. 1.8: Зонная структура MnSi [80].

1.3 Аморфные вещества

1.3.1 Проводимость в аморфном веществе

Главной особенностью аморфной структуры является разупорядоченность и наличие огромного числа оборванных связей, которые могут создавать дополнительные уровни как донорного, так и акцепторного вида. Аморфное вещество, являясь разупорядоченным, всё же обладает некоторой структурой - в таких веществах сохраняется ближний порядок. В аморфных материалах при нагреве может меняться структура ближнего порядка (среднее межатомное расстояние, ориентация связей), однако как утверждает правило Иоффе и Регеля, в аморфном теле сохраняется координационное число соответствующего кристалла.

Одной из особенностей аморфных полупроводников является невозможность изменить величину и тип их проводимости с помощью легирования. Это связано с тем, что отсутствие упорядоченности в таких веществах оказывает большее влияние на проводимость, чем примесные атомы. В этом случае можно предположить, что уровень Ферми будет находиться вблизи середины запрещенной зоны и линейно смещаться с температурой так, чтобы концентрация носителей обоих знаков оставалась одинаковой.

В аморфных телах носители заряда ведут себя не так, как в кристаллических. Отсутствие дальнего порядка и наличие огромного количества оборванных связей вносят существенный вклад в величину рассеяния носителей заряда в разупорядоченной системе. Вследствие чего в большинстве аморфных полупроводников $L/\lambda \sim 1$, где L - длина свободного пробега электрона, а λ - длина волны де Бройля. В то время как в обычных полупроводниках $L/\lambda \gg 1$, а значения, при которых $L/\lambda < 1$, как показали Иоффе и Регель, не имеют смысла.

Для описания процессов электронного транспорта в аморфном веществе используют, например, модель Андерсона. В этой модели электроны распространяются по веществу в поле атомов, представляющем собой периодический потенциал, но в отличие от кристаллического вещества, потенциальные ямы в модели Андерсона имеют различную глубину. Вследствие этого волновая функция $\psi(r)$, описывающая состояние носителей, будет иметь локализованный характер.

$$\varphi = \exp(-\alpha/r),$$

здесь α - величина, определяемая видом распределения потенциала Андерсона и $\alpha \rightarrow 0$ при $E \rightarrow E_c$. Здесь E_c значение энергии, при котором происходит локализация волновой функции. При $E > E_c$ происходит делокализация волновых функций, и они распространяются по всей решетке.

Плотность электронных состояний в таких веществах будет отличаться от плотности в кристаллах. Главным отличием является появление "хвостов" плотности состояний в запрещенной зоне. В зоне проводимости и в валентной зоне будут существовать некоторые граничные значения энергий E_c и E_v , отделяющие локализованные состояния от нелокализованных. При переходе этих граничных энергий подвижность носителей меняется скачком. Согласно модели Девиса и Мотта Рис.1.9 вблизи уровня Ферми находится узкая зона локализованных состояний ($< 0,1$ эВ) с высокой плотностью состояний $N(E)$. Плотность настолько велика, что уровень Ферми оказывается привязан к этой зоне. Тогда возможны 3 варианта проводимости:

1) Если носители обладают достаточной энергией для преодоления запрещенной зоны, то проводимость происходит по нелокализованным состояниям. Пусть проводимость осуществляется дырками, тогда

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left\{-\frac{E_F - E_v}{kT}\right\},$$

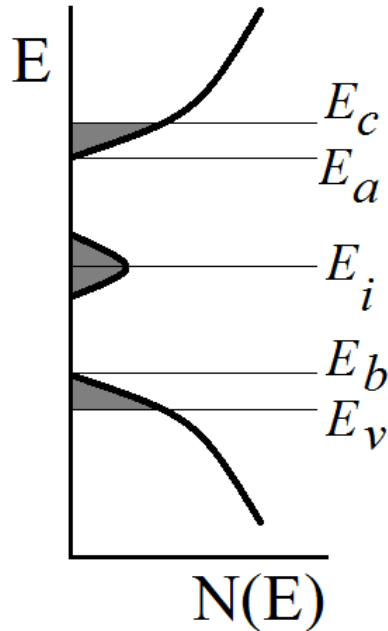


Рис. 1.9: Зависимость плотности состояний от энергии в аморфных полупроводниках (модель Дэвиса-Мотта). Выделенные области соответствуют локализованным состояниям.

где σ_0 - зависит от координационного числа и среднего расстояния между атомами. Для большинства материалов эта величина составляет $100-500 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Подвижность в данном случае

$$\mu_0 = \frac{J}{T},$$

где величина J - зависит от плотности состояний вблизи потолка валентной зоны.

Если

$$E_F - E_v = E_0 - \gamma T \quad (1.17)$$

в этом случае график функции $\ln(\sigma)$ от $1/T$ прямая линия, а наклон равен E_0/k . Пересечение функции с осью ординат дает значение

$$\sigma_0 \exp\left\{\frac{\gamma}{k}\right\}.$$

2) Энергии носителей достаточно, чтобы возбудиться в локализованные состояния вблизи границ, т.е. вблизи E или E_b . Проводимость

в этом случае может осуществляться по локализованным уровням, находящимся в "хвостах" плотности состояний. Локализованные состояния представляют собой состояния аналогичные ловушкам захвата в полупроводниках. Для того чтобы носитель покинул такую ловушку ему необходимо преодолеть некоторый энергетический барьер, обменявшись энергией с фононом. Скорость движения носителей будет определяться процессами взаимодействия носителей с фононами. Поскольку этот барьер значительно ниже, чем ширина запрещенной зоны, носители могут перемещаться перескоками из одного локализованного состояния в другое. В результате в аморфном веществе при низких температурах можно наблюдать прыжковую проводимость. Если ток обусловлен дырками, то

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left\{\frac{-E_F - E_b + \Delta W_1}{kT}\right\},$$

где ΔW_1 - энергия активации перескоков. Величина σ_1 будет на порядки меньше σ_0 , т.к. μ_0 больше μ_1 .

Зависимость $\ln(\sigma)$ от $1/T$ прямая линия, если подвижность слабо зависит от энергии в интервале от E_v до E_b .

3) Энергия носителей невелика, и они совершают перескоки или туннелируют в узкой зоне по локализованным состояниям вблизи E_F . Проводимость в таком случае

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left\{\frac{-\Delta W_2}{kT}\right\},$$

где ΔW_2 - энергия активации перескоков и составляет примерно половину ширины зоны вблизи E_i см. Рис.1.9, а $\sigma_2 < \sigma_1$. Если перескоки происходят между ближайшими соседями, то зависимость $\ln(\sigma)$ от $1/T$ будет линейной.

При понижении температуры возрастает вероятность туннелирования между центрами с близкими энергиями, т.к. количество незанятых

центров увеличивается, тогда ΔW_2 будет уменьшаться. Предельный закон при низких температурах

$$\ln \sigma = A - BT^{-1/4}.$$

В случае прыжковой проводимости при низких температурах вещество ведет себя как металл в том смысле, что проводимость стремится к конечному значению при $T \rightarrow 0$.

На Рис.1.10 представлен общий вид температурной зависимости проводимости, отвечающий случаям 1 - 3.

1.10. Если плотность состояний, связанная с дефектами велика, то процесс 2 (перескоки носителей по локализованным состояниям, которые лежат в зоне вблизи края) будет слабо выражен.

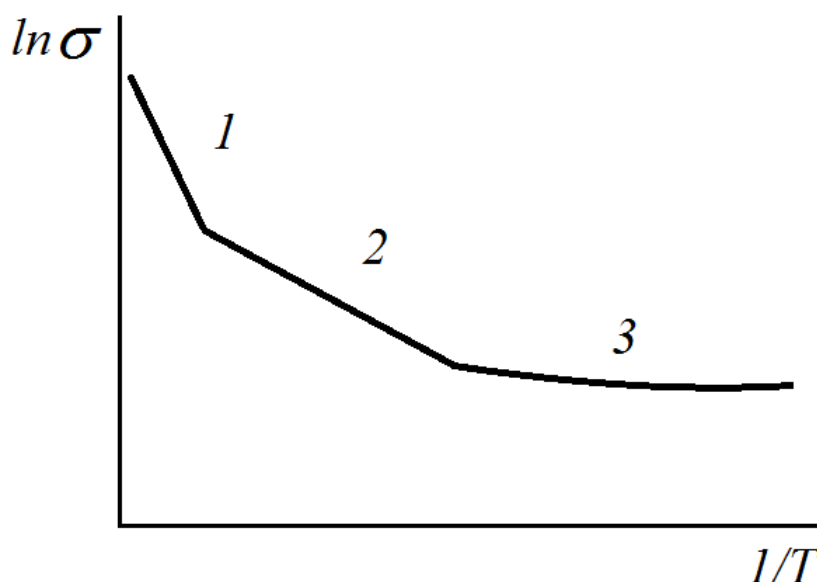


Рис. 1.10: Температурная зависимость проводимости на основе модели плотности состояний Дэвиса-Мотта.

Какие именно носители преобладают в аморфном веществе, электроны или дырки, скорее всего, будет определяться относительными размерами областей локализованных состояний у краев зон [81].

1.3.2 Термоэдс в аморфном состоянии вещества

В кристаллическом полупроводнике n - типа коэффициент термоэдс определяется соотношением

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{E_c - E_F}{kT} + A \right), \quad (1.18)$$

где AkT - средняя энергия, переносимая электронами. Значение параметра A зависит от механизмов рассеяния и лежит в интервале от 2 до 4. Если $E_c - E_F \gg kT$, то член переноса A дает малый вклад в термоэдс. В случае, когда ток переносится носителями по делокализованным состояниям, $A \sim 1$. Если ток переносится по локализованным состояниям, параметр A будет мал, а энергии E_c и E_v можно заменить на E_a и E_b в (1.18) [15].

Из температурной зависимости термоэдс можно получить температурный коэффициент энергии активации проводимости γ и E_0 (1.17).

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{E_0}{kT} - \frac{\gamma}{k} + 1 \right).$$

Наклон зависимости S от $1/T$ пропорционален E_0 , а пересечение с осью ординат при $1/T=0$ позволяет найти γ .

Если величина $E_c - E_F$ будет порядка kT , то температурная зависимость термоэдс станет такой же, как и в металле. Причем эта зависимость сохранится как для прыжковой проводимости, так и для обычной.

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right)_{E=E_F}$$

1.3.3 Теплопроводность в аморфном состоянии

В аморфном теле длину свободного пробега фонона можно считать равной среднему расстоянию между молекулами, каждая из которых вносит резкую неоднородность и отклоняет фронт упругой волны на

большие углы; рассеяние на тепловых флуктуациях играет второстепенную роль, т.к. концентрация дефектов в аморфном состоянии высока и практически не зависит от температуры вплоть до процессов кристаллизации. Скорость звука также медленно меняется с температурой. Это означает, что теплопроводность аморфного тела κ_{amr} должна быть приблизительно пропорциональна его теплоемкости C . Однако эксперименты показывают, что хотя теплопроводность и растет с температурой благодаря росту теплоемкости, но отношение κ_{amr}/C несколько убывает, что указывает на некоторое увеличение рассеяния с усилением теплового движения [19].

1.3.4 Фазовые превращения в аморфном веществе

При нагревании в аморфных веществах начинаются структурные изменения. Как правило, процессы модификации структуры в таких веществах происходят поэтапно. Перед кристаллизацией существует некоторая температурная область, в которой происходит структурная релаксация. Процесс структурной релаксации может быть связан с изменением в структуре ближнего порядка. В качестве таких изменений могут выступать: изменения в распределении атомов разных веществ, переориентация ближайших соседей. Изменение структуры аморфного вещества в ходе этих процессов можно рассматривать на различных масштабах. Полагается, что структурная релаксация, происходящая на малых масштабах, является обратимой, а на средних необратимой [82].

Метод расчета изменения соотношения фаз при кристаллизации основан на уравнении Джонсона — Мела — Аврами — Колмогорова [83]. Это модель предполагает, что появление новой фазы (кристаллитов) происходит равномерно по всему некристаллизованному объему, скорость появления новой фазы не зависит от ее уже имеющегося коли-

чества. Уравнение записывается в виде:

$$x(t) = 1 - \exp(-Kt^m), \quad (1.19)$$

где K - определяется скоростью роста кристаллической фазы в аморфном объеме и зависит от температуры и свойств конкретного вещества, m - параметр определяемый характером роста кристаллитов. Для линейного закона скорости роста размеров кристаллитов $m=a+b$, для параболического $m = a + b/2$. Здесь параметр $a = 1$ в случае, когда количество кристаллитов не меняется, $a = 1$ при постоянной скорости появления кристаллитов, $a > 1$ в случае нелинейного роста скорости появления кристаллитов. Параметр b равен числу размерностей, в которых происходит рост кристаллита. Параметр скорости роста кристаллитов K можно представить в виде

$$K(T) \sim \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1.20)$$

т.к. процесс кристаллизации является термоактивационным. Здесь E_a - энергия активации процесса кристаллизации или трансформации, k - постоянная Больцмана [84].

Для анализа экспериментальных зависимостей выражение (3.2) дважды логарифмируют и записывают в виде

$$\ln\left(\ln\left[\frac{1}{1-x(t)}\right]\right) = \ln K + m \ln t.$$

При построении графика зависимости $\ln \ln \frac{1}{1-x(t)}$ от $\ln t$ можно найти величину m . Из значения функции в точке пересечения с осью абсцисс можно найти K . Если сделать несколько измерений при разных температурах из (3.3), можно найти значение E_a .

Пример расчета на основе этой модели приведен в работе [85].

1.4 Наноструктурирование

Под наноструктурированием понимается широкий спектр технологических приемов, позволяющих получать материалы, в которых размерные эффекты существенно влияют на их свойства. Явления, происходящие при наноструктурировании веществ, интенсивно изучаются в различных областях физики твёрдого тела.

На сегодняшний день наноструктуризация рассматривается как один из наиболее перспективных путей улучшения физико-химических свойств материалов. Исследования влияния наноструктурного состояния вещества на его свойства ведутся во многих лабораториях. Интерес связан не только с решением фундаментальных проблем, но и возможностью практического применения таких веществ. В таких материалах наблюдают, например, повышенную механическую прочность [86,87], высокую антикоррозионную стойкость [88], особые магнитные свойства [89,90] и т.д.

Активно изучаются возможности повышения эффективности термоэлектрических материалов с использованием наноструктурирования. Например, для повышения эффективности термоэлектрического преобразования используются наночастицы фуллерена C₆₀ [91], новые композиционные материалы с углеродными нанотрубками [92], новые виды анизотропных материалов [93]. Изучаются тонкие микрокристаллические трубки. Трубки могут быть как полые, так и заполненные веществом. В таких материалах наблюдаются отличия в поведении транспортных свойств по сравнению с объёмными аналогами [94–96].

1.4.1 Виды наноструктурированного состояния вещества

1. Искусственные низкоразмерные структуры. В качестве искусственных наноструктур могут выступать, например, квантовые точки и

квантовые проволоки. Теоретические расчёты указывают на возможность существенного повышения эффективности таких материалов [2, 3]. Для получения таких структур можно использовать литографию, туннельный микроскоп, электронные или ионные пучки, различные процессы осаждения.

2. Наноккомпозиты - это вещества, в которых присутствуют фазы разных составов. К таким материалам можно отнести, например, кремний, полученный методом плазменного травления. Здесь наноразмерными элементами являются нанопоры [5]. Ещё одним видом наноккомпозитов может служить материал, полученный спинодальным распадом. Это процесс, при котором происходит расслоение однородного вещества на различные фазы. При этом процесс происходит однородно по всему образцу.

Одними из современных многофазных материалов являются Функционально-градиентные материалы (FGM). Их особенность заключается в том, что они состоят из микро слоев с постепенно меняющимися характеристиками [97].

3. Нанокристаллические вещества. К этому классу наноструктурированных материалов принято относить поликристаллические вещества со средним размером кристаллитов $d < 100$ нм. Влияние размера зерен на термоэлектрические свойства и, в частности, на термоэдс было рассчитано и показано, что теоретически, при определённых условиях, можно увеличить эффективность в нанокристаллических образцах на 20-40 % [98].

Нанокристаллические материалы можно классифицировать исходя из составов кристаллитов и границ, размеров и размерностей кристаллитов, изотропности и гомогенности составов. Среди нанокристаллических материалов можно выделить несколько групп. 1. Материалы, в которых химический состав кристаллитов одинаков. 2. Материалы,

в которых химический состав различных кристаллитов различный. 3. Состав кристаллитов одинаковый, но отличается от состава границ. 4. Состав кристаллитов и границ разный. Кроме того, надо учитывать, что кристаллиты могут иметь как 2D, 1D и 0D размерности.

4. Нанометровые слои на границах объёмных материалов. Наличие таких слоев позволяет добиться существенных изменений в свойствах материалов. Такие слои можно получать различными методами, например, PVD (конденсация из паровой фазы), CVD (химическое паровое осаждение), ионная имплантация, обработка лазерным лучом. Благодаря этим методам удаётся получить модифицированные тонкие приграничные слои. Такие слои позволяют увеличить коррозионную стойкость, твердость веществ, т.е. создавать защитные покрытия.

1.4.2 Методы получения нанокристаллических веществ

Существуют различные методы получения нанокристаллических материалов. К самым популярным среди них относятся:

- Метод осаждения из газовой фазы [11].
- Получение НК материалов быстрым (10^5 К/с) охлаждением расплава. Наиболее часто таким способом получают аморфные металлы и сплавы, в частности, таким методом производятся магнитные сплавы Fe-Cu-Nb-B-Si (FINEMET) и Fe-Zr-Cu-B-Si (NANOPERF). Оба материала обладают уникальными свойствами: первый обладает индукцией насыщения 1.2 Тл, второй обладает низкими потерями при высоких частотах. Для получения наноматериалов таким методом необходимо, чтобы скорость образования зародышей была высока, а скорость роста этих зародышей - мала.
- Существуют самоорганизующиеся наносистемы, в которых на по-

верхности подложки при осаждении вещества образуется набор нанокристаллов осаждаемого вещества, заключенных в слое материала подложки [6].

- Методы механо-активационного синтеза, в которых механическая энергия направляется на перевод системы в неравновесное состояние. В этом случае энергия идет на увеличение интерфейсов и уменьшение размеров микроструктуры. Такими методами получают сплавы с упрочненными дисперсными окисными частицами (ODS). Такие материалы используют в космической промышленности [99].
- Одним из методов получения наноматериалов служит Золь-Гель метод. Где золь - это высокодисперсная коллоидная система (коллоидный раствор) с жидкой (лиоозоль) или газообразной (аэрозоль) дисперсионной средой, в объеме которой, распределена другая (дисперсная) фаза в виде мелких твердых частиц, капелек жидкости или пузырьков газа. Гель - дисперсная система с жидкой средой, в которой частицы дисперсной фазы образуют пространственную структурную сетку. Большинство продуктов золь-гель синтеза используется в качестве прекурсоров при получении оксидных нанопорошков, тонких пленок или керамики [100].
- Получать нанокристаллиты можно, например, создавая сплавы из взаимно-нерастворимых компонентов. Однако в этом случае возможны различные варианты. В случае слабой растворимости, например сплавы Cu-Vi или W-Ga, структура будет представлять собой нанокристаллиты Cu или W, окруженные атомами Vi или Ga [101]. При сплавлении нерастворимых друг в друге компонент, например Ag и Fe, нанокристаллическая структура получается в виде чередования нанокристаллитов Fe и Ag [102].

- Методы перемалывания, спекания (прессы искрового плазменного спекания (SPS)) и прессования порошка [61].

1.4.3 Нанокристаллизация

Кристаллизация вещества всегда сопровождается образованием центров кристаллизации, причём этот процесс можно считать почти мгновенным по сравнению со временем полной перекристаллизации в нанокристаллическое состояние. На следующей стадии происходит рост кристаллов. Различают два вида кристаллизации: кристаллизация, лимитируемая диффузией, и кристаллизация, лимитируемая межфазными границами. Соответственно, скорость кристаллизации ограничивается либо скоростью перемещения вещества по объёму, или переносом вещества через границы раздела (интерфейса). Лимитирование диффузией означает, что скорость роста будет мала, т.к. необходимо доставить вещество из более богатых отдалённых слоев в обеднённые. Истощение близлежащих областей приведет к тому, что время на доставку необходимых компонентов будет постоянно расти, а значит, скорость роста в таком случае будет падать. В случае тонких двумерных пленок можно предположить, что рост нанокристаллических зерен за счёт процессов диффузии практически невозможен, т.к. перенос вещества будет осуществляться только по поверхности пленки и очень медленно. Перенос вещества через интерфейсы будет так же затруднен из-за выделения избыточного компонента за пределы кристаллита (в случае нестехиометрического состава матрицы).

Формы нанокристаллов могут зависеть от материала матрицы, подложки, давления избыточной атмосферы [7, 8]. Размеры НК зерен варьируются от 5 до 20 нм [11, 103, 104].

Существуют различные методы описания процесса кристаллизации из аморфной матрицы: метод Монте-Карло [105, 106], молекулярной

динамики [107], модель клеточного автомата [108]. Изначально описание процесса фазового перехода при постоянной температуре было получено для случая кристаллизации расплавов в 1937 году А. Н. Колмогоровым [109], и независимым образом в 1939 году Ф. Мелом и У. Джонсоном, а также в серии статей М. Аврами в 1939–1941 годах, который обобщил теорию на случаи других фазовых переходов [83].

1.4.4 Особенности нанокристаллических веществ

В термоэлектричестве исследование мелкодисперсных композитов ведется уже давно. В первую очередь, это связано с тем, что в подобных материалах наблюдается падение теплопроводности (κ) за счёт дополнительного рассеяния фононов. Однако тот же самый механизм приводит к уменьшению проводимости (σ), а самой главной проблемой являлось отсутствие роста термоэдс (S). В итоге, в таких материалах параметр эффективности $Z = \frac{S^2\sigma}{\kappa}$ оставался практически неизменным.

Если в мелкодисперсном веществе уменьшить размеры частиц до наноразмеров, то в этом случае можно наблюдать существенные изменения в свойствах таких материалов.

Можно привести несколько отличий нанодисперсного вещества от мелкодисперсного (поликристаллического).

1. Длина свободного пробега в таких веществах будет соизмерима с размерами неоднородностей (кристаллитов). Из этого следует, что основное рассеяние носители будут испытывать на границах нанозерен, а не внутри самих кристаллов, как это происходит в поликристаллах.

2. Следующая важная особенность состоит в том, что значительная доля материала будет находиться в межкристаллитном пространстве. Например, при размерах кристаллитов 10 нм эта доля составляет 40%, Рис.1.11 и будет оказывать существенное влияние на характеристики всего материала [10].

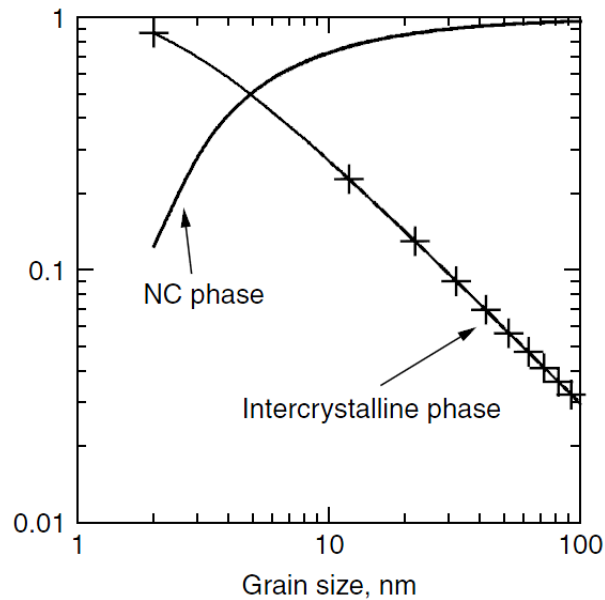


Рис. 1.11: Зависимость соотношения долей вещества в НК состоянии и в интерфейсах от размеров кристаллитов [10].

Вопрос, в каком именно состоянии находится вещество в межграничном пространстве, остаётся ещё малоизученным. Однако можно предположить, что оно будет отличаться от вещества в межграничном пространстве в обычных ПК материалах. Это связано с различием в напряжении в граничном слое. В случае НК граничные слои находятся при больших механических напряжениях, чем в ПК, т.к. в НК структурах на единицу длины будет приходиться большее число кристаллитов с разной ориентацией по сравнению с ПК. Кроме того, на состояние вещества в межграничном пространстве будут оказывать влияние эффекты, связанные с толщиной интерфейсов между нанокристаллитами и аморфной матрицы и эффекты обменного взаимодействия, описанные в [101].

3. Каждый наноразмерный элемент может обладать своей собственной электронной структурой. В итоге, в нанокристаллическом состоянии может образоваться структура в виде набора всевозможных гетеропереходов.

Необходимо отметить, что на свойства НК материалов существенное влияние оказывает способ приготовления НК состояния. Наноккомпозиты, имеющие одинаковые составы и средний размер НК зерен будут иметь несопоставимые свойства из-за различного способа приготовления. В качестве примера можно привести вещества, полученные из одного порошка, но спеченные разными способами [11, 12].

Доминирующее рассеяние носителей заряда на границах зерен в НК материалах может сильно влиять на их электронный транспорт. В частности, температурные зависимости термоэдс нанокристаллических структур отличаются от объёмных. Немонотонные зависимости термоэдс при низких температурах, объясняются, например, наличием барьера между зёрнами, который необходимо преодолевать носителям. Поскольку энергия носителей зависит от температуры, влияние этих барьеров будет уменьшаться с увеличением температуры [110].

Глава 2

Методы исследования

2.1 Получение образцов

Метод получения нанокристаллического состояния является одним из самых важных факторов в исследовании НК материалов. В частности, одной из важнейших проблем является проблема загрязнения межкристаллитных границ, т.к. в большинстве случаев используется метод прессования из ранее перемолотого порошка содержащего наночастицы. В виду сильно развитой поверхности порошка устранить неконтролируемое загрязнение в таком технологическом процессе практически невозможно. Даже при одинаковом исходном составе нанопорошка, используя разные методы приготовления материала, можно получить вещества со значительной разницей в свойствах [11, 12].

Для того, чтобы сделать вывод о вкладе наноструктурирования в термоэлектрические свойства материалов, о возможности увеличения их эффективности, необходимо отделить изменения свойств, связанные с самим наноструктурированием и изменения, вызванные загрязнениями, искажениями структуры или другими посторонними факторами в ходе наносинтеза.

Метод, применяемый в нашем исследовании, позволяет получать нанокристаллический материал в ходе твердотельной химической ре-

акции без взаимодействия с окружающей средой. Для получения нанокристаллического состояния был выбран метод кристаллизации из аморфной фазы в инертной атмосфере чистого гелия. Таким образом, удаётся избежать неконтролируемых загрязнений. Изучение НК материала, полученного подобным методом, даёт возможность определить влияние наноструктурирования на термоэлектрические свойства.

Для изучения свойств силицидов хрома и марганца в качестве объекта исследования были выбраны тонкие пленки. Тонкие пленки удобны в исследовании, т.к. легко кристаллизуются, образуя нанокристаллическое состояние.

Для получения аморфных тонкопленочных образцов применялся метод магнетронного распыления из мишеней заданного состава. Мишень изготавливалась методом электронно-лучевой плавки с высокотемпературным литьем при 1000 °С и медленным охлаждением для устранения возможного растрескивания материала.

Осаждение материала на подложку выполнялось в специальной высоковакуумной камере. Откачка производилась с помощью турбомолекулярного насоса. Через клапан обеспечивалось поддержание давления рабочей атмосферы аргона $4 \cdot 10^{-3}$ мбар.

Подложки устанавливались на вращающийся диск для получения однородной толщины образцов. Плёнки наносились на холодную подложку толщиной 0.4 мм, осаждение выполнялось при комнатной температуре. В случае кремниевой подложки, она предварительно окислялась до образования микронного слоя SiO_2 . Слой окисла дает возможность получать хаотически распределенные компоненты по подложке, без наличия преимущественной ориентации. Кроме того, слой SiO_2 электрически изолирует пленку от подложки, препятствует диффузии осаждённых компонентов вглубь подложки, а также исключает химические реакции с участием кремния подложки.

Плёнки наносились с помощью литографических процессов, использовалась стандартная lift-off фотолитография. Литография позволяет добиться хорошо определённой геометрии образца (для дальнейшего пересчёта удельных величин), а также исключает возможность торцевого контакта подложки с плёнкой. Полученный образец показан на рисунке 2.1.

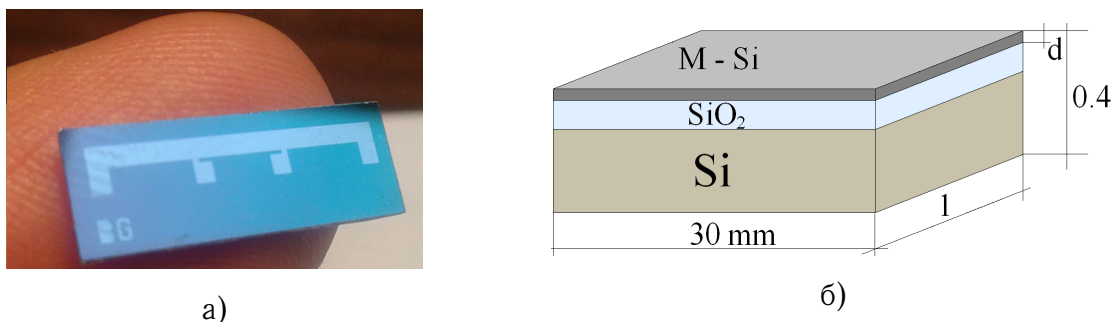


Рис. 2.1: Тонкая аморфная плёнка, полученная методом магнетронного распыления на холодную Si/SiO₂ подложку. Толщины образцов (d) варьировались от 21 до 500 нм.

2.2 Методика измерения транспортных свойств

Для изучения и сравнения термоэлектрических свойств одного и того же материала в аморфном, нанокристаллическом (НК) и поликристаллическом (ПК) состояниях, мы использовали несколько стадий отжига для получения различных фаз.

Уникальность данного подхода заключается в том, что все три фазы мы получали последовательно на одном и том же образце. При этом образец постоянно во время измерений находился в инертной атмосфере, никуда не переносился и не подвергался никаким посторонним неконтролируемым воздействиям. Мы полагаем, что именно это и дает основание считать, что в ходе отжига образец меняет свои свойства только благодаря переходу из одного состояния в другое. В ходе измерений мы исключаем все посторонние факторы, поэтому можем

установить действительный вклад нанокристаллического состояния в термоэлектрические свойства материалов.

В качестве образцов использовались тонкие пленки с толщинами 21-500 нм. Для изучения свойств силицидов были выбраны пленки следующих составов

Таблица 2.1: Исследуемые составы системы Cr-Si.

$\text{Cr}_{0.11}\text{Si}_{0.89}$	$\text{Cr}_{0.13}\text{Si}_{0.87}$	$\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$	$\text{Cr}_{0.24}\text{Si}_{0.76}$	$\text{Cr}_{0.28}\text{Si}_{0.72}$	$\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$	$\text{Cr}_{0.35}\text{Si}_{0.65}$
------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

Кроме того, были получены образцы силицида хрома $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ на стеклянной и керамической подложках. Использование разных подложек дает возможность оценить их влияние на транспортные свойства образцов.

Пленки системы Mn-Si изучались стехиометрического состава и с легированием 2% хрома.

В ходе исследования измерялись *in – situ* два параметра: термоэдс (S) и удельное сопротивление (ρ). Эти измерения дают возможность непосредственно в реальном времени, наблюдать процесс нанокристаллизации и следить за кинетикой перехода материала из аморфного в нанокристаллическое и поликристаллическое состояние, а также наблюдать изменение в соотношении фаз в ходе эволюции пленок. Результаты, полученные в ходе этих экспериментов, затем сопоставлялись со структурными данными.

Для полноценного исследования электрических свойств веществ необходимо проводить измерения в широкой области температур, при этом самыми сложными являются измерения при высоких T .

Для оценки и сравнения эффективностей нанокристаллических и поликристаллических материалов в данной работе используется пара-

метр - фактор мощности S^2/ρ . Параметр $Z = \frac{S^2}{\rho\kappa}$, широко используемый для оценки эффективности термоэлектрических материалов, в данном случае использовать затруднительно, ввиду сложности измерений теплопроводности тонких пленок. Вопрос, связанный с влиянием размеров НК структур на теплопроводность κ , будет рассмотрен в последней главе.

2.2.1 Измерение удельного сопротивления

Удельное сопротивление ρ определено как коэффициент пропорциональности в выражении $\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}$, где $\mathbf{j}$ - плотность тока, $\mathbf{E}$ - электрическое поле внутри образца. Удельное сопротивление является характеристикой материала и зависит от температуры. Экспериментально обычно измеряется распределение потенциала на поверхности образца и полный ток I , протекающий через образец. Если образец однородный и растекание тока по образцу равномерное, то электрическое поле в образце постоянно и может быть определено как $E = V/l$, а плотность тока $j = I/A$. Здесь V - разность потенциалов между двумя точками на поверхности образца на расстоянии l друг от друга, а A - поперечное сечение образца. Из этого следует, что удельное сопротивление можно определить как

$$\rho = \frac{VA}{lI}.$$

Как правило, во время электрических измерений выделяется тепло, а значит присутствует градиент температуры, который может вызвать погрешности измерения сопротивления. Образец будет нагреваться за счет джоулевого тепла или будет возникать градиент температур за счет термоэлектрических эффектов. Это становится особенно существенно, когда исследуются "хорошие" термоэлектрические материалы, в которых эти эффекты значительны. Поскольку выделение джоулевого тепла пропорционально квадрату плотности тока $q_j = Ej = \rho j^2$,

необходимо, чтобы плотность тока через образец была минимальна.

В классической установке для измерения удельного сопротивления в качестве образцов обычно используются тонкие длинные однородные провода, помещённые в изолирующую среду с высокой теплопроводностью. Такая среда будет эффективно отводить джоулево тепло от проводов, минимизируя его нагревание. Для точного измерения падения напряжения на образце необходимо, чтобы измеряемое напряжение V было достаточно большим. Этого добиваются за счет увеличения расстояния между потенциальными зондами l . Однако классическая установка для измерения удельного сопротивления имеет ряд недостатков. Во-первых, такая установка неудобна для измерения в широком интервале температур, когда образец должен быть помещен в криостат (для низкотемпературных измерений) или в вакуумированную камеру (для высокотемпературных измерений). Вторая проблема заключается в том, что из термоэлектрических материалов практически невозможно сделать однородные провода. В настоящее время большинство исследуемых образцов представляют собой прямоугольные пластинки или тонкие пленки. Именно поэтому классический дизайн установки не подходит для современных исследований. Надо отметить, что точность измерения на таких образцах будет ниже, чем на классических. Принципиальная схема установки для измерения удельного электрического сопротивления показана на Рис.2.2.

Образец, помещенный в специальный держатель, должен быть электрически изолирован от него, но в то же время иметь хороший термический контакт с окружающей средой. Окружающая среда должна иметь высокую теплопроводность и теплоемкость для эффективного отвода выделяющегося тепла и для поддержания стабильной температуры. Для измерения температурных зависимостей термодатчики прикрепляют или к самому образцу или к его держателю. Тоководы разме-

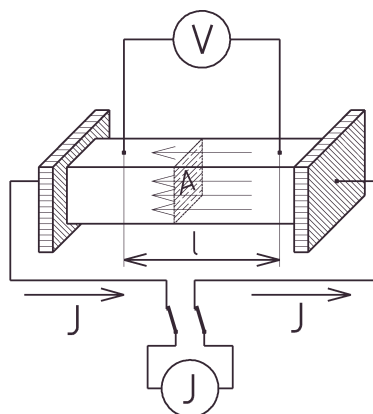


Рис. 2.2: Установка для измерения удельного сопротивления [111].

щают так, чтобы обеспечить равномерность токовых линий в образце, а потенциальные зонды размещают вдоль токовых линий. На практике часто используют точечные контакты, поэтому не всегда удаётся добиться равномерного распределения тока в образце, что ведет к ошибкам в определении удельного сопротивления.

Измеренная разность потенциалов на образце будет всегда содержать паразитную ошибку V_0 , связанную с электромагнитными наводками или с возникающей термоэдс (из-за градиента в образце) $V = V_1 + V_0 = \rho j + V_0$. Ошибка, связанная с электромагнитной наводкой, имеет случайный характер и может быть минимизирована за счет экранирования, применения специальной измерительной низкошумовой аппаратуры и усреднением полученных значений. Паразитное напряжение, связанное с вкладом термоэдс, может быть частично устранено дополнительными измерениями без тока, измерениями с различными амплитудами тока или измерениями с обратным током. Вычитая значение напряжения с током и без него, получаем искомое $V_1 = \rho j$. Измерения на переменном токе вместо постоянного, также позволяют исключить паразитные напряжения на образцах.

Проблема с паразитными сигналами особенно остро стоит в случае с термоэлектрическими материалами, обладающими большим значени-

ем термоэдс S и коэффициента Пельтье ($\Pi = S\Delta T$). Контакт между токоподводом и образцом неоднородный, поэтому при прохождении тока через него будет выделяться или поглощаться тепло, что приведет к появлению градиента температуры вдоль образца. Паразитное напряжение связано с градиентом температуры через соотношение $V_P = S\Delta T = S\nabla T l$. Тепловой поток, благодаря эффекту Пельтье через образец (при условии отсутствия теплового контакта образца и окружающей среды) $q_P = \Pi j A$, компенсируется тепловым потоком, направленным в противоположную сторону, за счет теплопроводности $q = \kappa \nabla T A$ так, что $q_P = q$. Используя это равенство, можно найти градиент температуры $\nabla T = j\Pi/\kappa$. Если рассмотреть отношение искомой разности потенциалов и паразитной, связанной с термоэлектрическим эффектом

$$\frac{V_1}{V_P} = \frac{\rho j l \kappa}{\pi j l S} = \frac{\rho \kappa}{T S^2} = \frac{1}{ZT}, \quad (2.1)$$

можно увидеть, что значения V_1 и V_P будут одного порядка (для хороших термоэлектриков параметр $ZT \equiv 1$). Это означает, что вклад термоэлектрической составляющей V_P нельзя исключить, просто вычитая значения напряжения при двух различных амплитудах тока. Для того, чтобы уменьшить вклад термоэлектрической составляющей в измерениях удельного сопротивления необходимо, чтобы образец и особенно место контакта образца с токоподводами имели хороший тепловой контакт с окружающей средой. Благодаря конечной теплоемкости образца и держателя, сигнал, связанный с эффектом Пельтье относительно слабо зависит от времени, поэтому измерения на переменном токе менее чувствительны к такому роду ошибок. Чтобы уменьшить эту ошибку при измерениях на постоянном токе, следует измерять напряжение на образце как можно быстрее после включения или отключения тока. Анализ влияния эффекта Пельтье на измерения удельного сопротивления приводится в литературе [112].

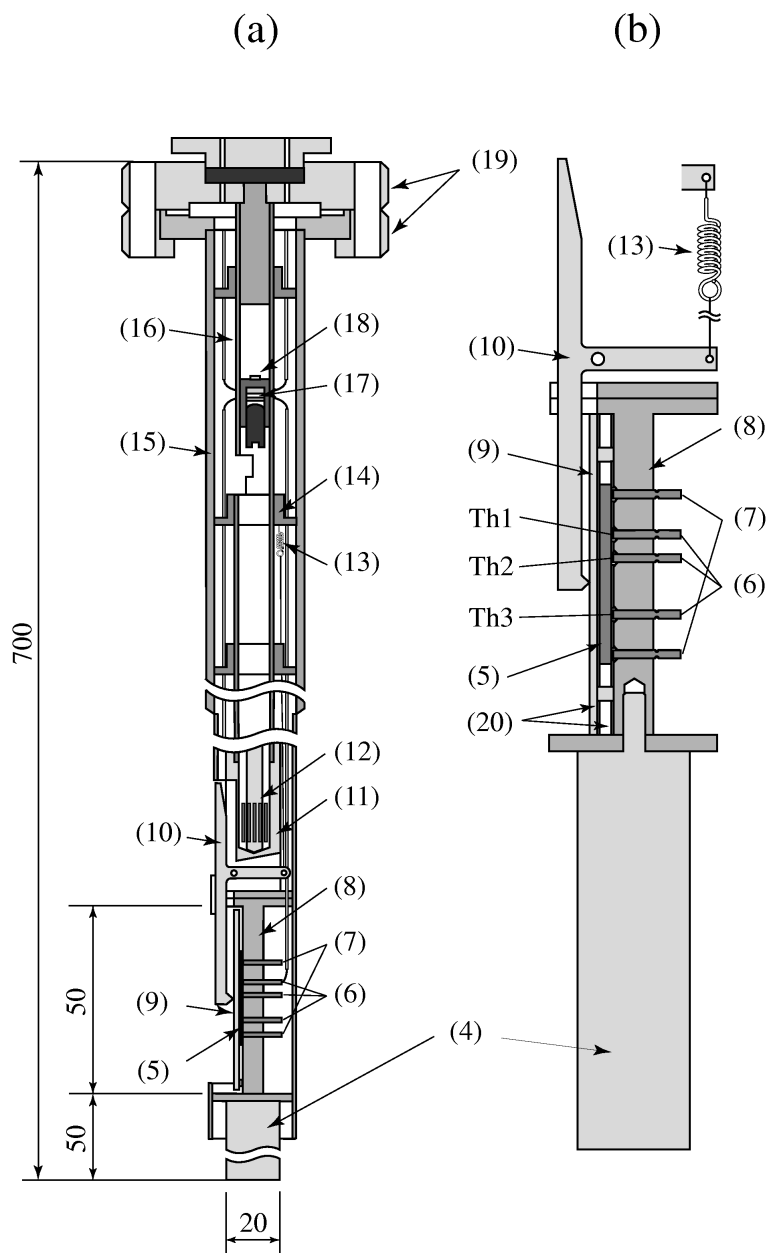


Рис. 2.3: Установка для измерения удельного сопротивления и термоэдс в интервале 100 - 1300 К [113].

Детальное описание установки для одновременного измерения термоэдс и удельного сопротивления массивных образцов и тонких пластинок дается в [113]. На Рис.2.3 показана принципиальная схема такой установки. Она состоит из двух коаксиальных стальных труб 15,

смонтированных на высоковакуумном фланце 19. Блок градиентного нагревателя 11, держатель пластины 8 и теплосброс 4 установлены на другой стороне внутренней трубы. Наружная труба 15 центрирована относительно внутренней трубы с помощью стальных дисков 14, смонтированных на внутреннюю трубу 16 с шагом около 50 мм. Держатель образца помещается между блоком градиентного нагревателя 11 и теплосбросом 4, оба изготовлены из молибдена, который имеет высокую теплопроводность при высоких температурах. Образец 5 прижимается к держателю 8 с помощью прижима 10 через пластину 9. Прижим 10 регулируется стальной пружиной 13. Падение напряжения на образце и температура измеряются с помощью термопар 6. Две тонкие керамические трубки 21 с диаметром 1 мм держат термопары 6 и токовые провода 7. Термопары и токовые провода прижимаются к образцу при помощи иридиевых пружин 22, которые приварены к держателю 8. Тонкая пластинка из слюды 20 изолирует образец от держателя и прижимной пластины. Нагреватель 12 нужен для установления градиента вдоль образца. Преимуществами данной установки являются удобство и простота монтажа образца, возможность измерять удельное сопротивление и термоэдс образцов разнообразной формы и размеров, а также возможность достаточно точно проводить измерения в широком интервале температур.

Погрешность измерения термоэдс составляет ± 0.5 мкВ/К + 4% при расстоянии между термопарами 10 мм и ± 0.5 мкВ/К + 10% при расстоянии между термопарами 3 мм.

Погрешность измерения удельного сопротивления зависит от точности определения расстояния между потенциальными электродами. Для расстояния 10 мм погрешность составляет $\pm 2\%$, а для расстояния 3 мм погрешность оценивается $\pm 7\%$.

2.2.2 Измерение термоэдс

Принцип измерения термоэдс

На практике в основном применяют два метода измерения термоэдс: 1) интегральный метод, 2) дифференциальный метод. Интегральный метод - самый простой и включает в себя измерения напряжения ΔV , создаваемое термопарой, состоящей из образца и электрода сравнения, Рис. 2.4.

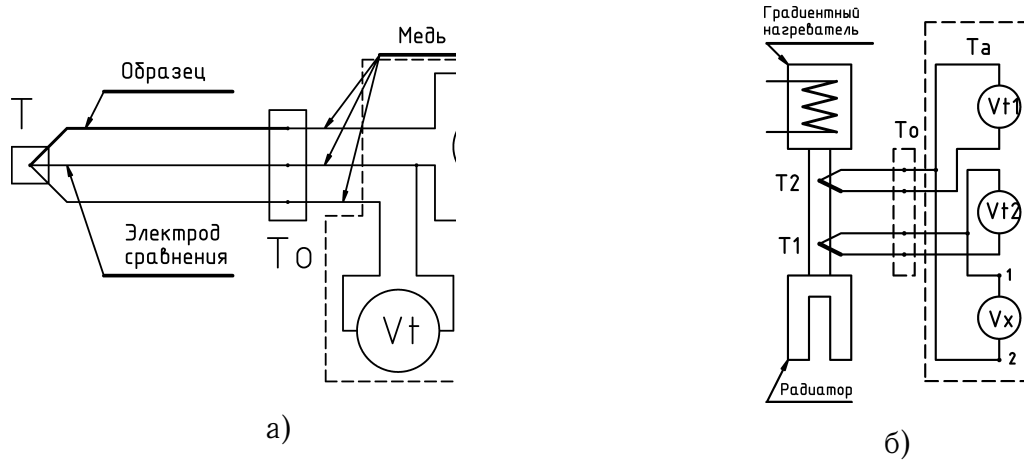


Рис. 2.4: Схема интегрального а) и дифференциального б) метода измерения термоэдс [111].

Температура горячего спая термопары может быть измерена, если третий провод с известным значением термоэдс будет подключен к тому же спая. Разность потенциалов между точками 1 и 2, имеющими одинаковую температуру T_a , можно записать

$$\Delta V = - \int_1^2 E dl = - \int_1^2 S \nabla T dl$$

или

$$\Delta V = - \left(\int_{T_a}^{T_0} S_{Cu} dT + \int_{T_0}^T S_X dT + \int_T^{T_0} S_{ref} dT + \int_{T_0}^{T_a} S_{Cu} dT \right),$$

или

$$\Delta V = - \int_{T_0}^T (S_X - S_{ref}) dT,$$

где T_0 температура холодных спаев термопары, обычно близкая к T_a , и равная $T_0 = 273.15K$. Численное дифференцирование измеряемой зависимости дает относительную термоэдс термопары, состоящей из образца и электрода сравнения:

$$\frac{d\Delta V}{dT} = -(S_X - S_{ref})_T.$$

Зная S_{ref} , термоэдс образца можно найти

$$S_X(T) = - \left(\frac{d\Delta V}{dT} \right) + S_{ref}(T).$$

Главной проблемой в этом методе и причиной его редкого применения, является то, что очень сложно получать образцы в виде проводов. Дифференциальный метод для измерения термоэдс показан на Рис.2.4.

В этом методе разность температур между двумя точками образца и разность потенциалов между ними измеряется в момент отсутствия тока через образец. В этом случае электрическое поле в образце будет равно $E = S\Delta T$. Важным условием в этом методе является то, что сам образец и термопарные провода должны быть однородными так, что термоэдс являлась бы функцией только от температуры и не зависела от длины образца или проводов. Если эти условия выполнены, можно записать для ΔV

$$\Delta V = - \left(\int_{T_a}^{T_0} S_{Cu} dT + \int_{T_0}^{T_1} S_{ref}^1 dT + \int_{T_1}^{T_2} S_X dT + \int_{T_2}^{T_0} S_{ref}^2 dT + \int_{T_0}^{T_a} S_{Cu} dT \right). \quad (2.2)$$

Для однородного электрода сравнения $S_{ref}^1 = S_{ref}^2 = S_{ref}$, тогда выражение (2.2) можно записать в следующем виде

$$\Delta V = \int_{T_1}^{T_2} (S_X - S_{ref}) dT.$$

Из этого следует, что

$$S_X(T_{av}) = - \frac{\Delta V}{\Delta T} + S_{ref}(T_{av}), \quad (2.3)$$

где $\Delta T = T_2 - T_1$, $T_{av} = (T_2 + T_1)/2$, $\Delta V = -(S_X - S_{ref})\Delta T$. Эта формула справедлива тогда, когда термоэдс не имеет резких скачков в температурном интервале ΔT . При высоких температурах это условие почти всегда выполняется, кроме тех областей, где происходят фазовые переходы. В этих интервалах температур термоэдс может меняться достаточно быстро и даже скачками.

Источниками ошибок при измерении термоэдс часто являются неоднородность термопарных проводов и электрода сравнения, они вызывают ошибки в измерении разности температур ΔT . Для неоднородных проводов $S_{ref}^1 \neq S_{ref}^2$ поэтому выражение (2.3) изменится на

$$S_X(T_{av}) = -\frac{\Delta V}{\Delta T} + S_{ref}(T_{av}) + \frac{V_0}{\Delta T},$$

где

$$V_0 = \int_{T_0}^{T_1} S_{ref}^1 dT - \int_{T_0}^{T_1} S_{ref}^2 dT \approx (S_{ref}^1 - S_{ref}^2)(T_1 - T_0).$$

Неточность измерения термоэдс $\Delta S = V_0/\Delta T$ пропорциональна $1/\Delta T$, и при высоких температурах может быть уменьшена путем увеличения ΔT . Однако это не всегда возможно при низких температурах, т.к. существуют два ограничения на ΔT . 1) $\Delta T \ll T$, 2) Тепловой поток через образец ограничен теплоемкостью охлаждающей системы, которая обычно мала при низких температурах. Кроме этого метода существуют и другие, позволяющие повысить точность измерений термоэдс. В основе этих методов лежит то, что ΔT мала, $\Delta V \propto 1/\Delta T$, в то время как $V_0 \propto (T_{av} - T_0)$ будет в первом приближении не зависеть от ΔT . Поэтому измерения ΔV , как функции ΔT при $av = const$, дает линейную зависимость $\Delta V = -(S_X - S_{ref})\Delta T + V_0$. Надо отметить, что этот метод сложен и используется только при низких температурах.

2.3 Методы изучения структурного состояния вещества

Существуют различные методы исследования структурного состояния вещества для определения состава, кристаллической структуры, плотности и т.д. В данной работе в качестве инструментов для изучения структуры образцов были использованы методы электронной микроскопии и рентгенодифракционного анализа.

Для изучения аморфного состояния применяют методы, связанные с электронным, нейтронным и рентгеновским рассеянием. В ходе опытов измеряют зависимость интенсивности рассеяния от угла падения луча. Затем получают функцию радиального распределения с помощью интегрального Фурье преобразования. Эта функция определяет число атомов в сферическом слое $r_1 - r_2$. Каждый пик характеризует координационные сферы атома. Исследования показывают, что первый максимум функции радиального распределения для аморфных веществ практически совпадает с максимумом для кристаллической фазы. Это означает, что в аморфной фазе существует ближний порядок.

Дифракционные методы

Структуру аморфных тел невозможно описывать так же как и кристаллических из-за отсутствия упорядоченной структуры. В таких веществах для описания свойств материалов применяют статистические параметры. При этом можно записать атомные функции распределения $n(1, 2, 3, \dots, m)$ для одночастичного, двухчастичного, трехчастичного и т.д. случая.

$$dP(1, 2, 3, \dots, m) = n(1, 2, 3, \dots, m) d_1 d_2 \dots d_m, \quad (2.4)$$

где dP – вероятность найти атом в объеме d_1 вблизи точки 1, атом в объеме d_2 вблизи точки 2 и т.д. Как правило, в большинстве задач

полагают, что функции не зависят от времени.

В основе дифракционного опыта лежит измерение интенсивности $I(Q', Q)$ рассеянного излучения, описываемого функцией $\psi_Q(\mathbf{R}) \approx e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}}$. Падающий пучок при этом описывается $\psi_{Q'}(\mathbf{R})$. Q и Q' волновые векторы конечного и начального состояния. По отношению к падающему пучку образец играет роль "потенциала" $U(R)$, например, для рентгеновских лучей это электронная плотность. Амплитуду рассеяния можно найти из фурье-образа $U(R)$, который зависит только от вектора рассеяния $q = Q - Q'$. Величина этого вектора определяется соотношением $q = 2Q \sin(\theta/2)$. Для упругого рассеяния можно записать

$$I(\mathbf{q}) = |U(\mathbf{q})|^2.$$

В большинстве случаев можно принять, что $U(R)$ это суперпозиция одинаковых атомных "потенциалов" с центрами в указанных точках, т.е.

$$U(\mathbf{R}) = \sum_i u(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i).$$

Тогда для интенсивности можно записать

$$I(\mathbf{q}) = N^{-1} W(q) |u(\mathbf{q})|^2.$$

Здесь $u(\mathbf{q})$ - фурье-образ "потенциала" отдельного атома. Атомный форм-фактор $|u(\mathbf{q})|^2$ предполагается известным из независимых измерений, т.е. это сечение рассеяния рассматриваемого излучения отдельным атомом. Тогда измерение величины $I(\theta)$ можно свести к определению функции интерференции или структурного фактора неупорядоченного вещества:

$$W(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}.$$

Для случая газового беспорядка, когда R_i и R_j статистически независимы, тогда $W(\mathbf{q}) = 1$ для всех $\mathbf{q}$. Отклонение структурного фактора

от 1 может служить мерой остаточной упорядоченности в расположении атомов. Для идеального кристалла эта функция является суммой дельта-функций взятых в узлах обратной решетки. Для функции $W(q)$ можно записать

$$W(q) = 1 + n \int_0^\infty h(R) \frac{\sin qR}{qR} 4\pi R^2 dR. \quad (2.5)$$

Пользуясь формулой (2.5), можно установить характерные особенности структурного фактора вещества. Малым значениям q соответствуют флуктуации плотности, имеющие значительную протяженность, поэтому $W(q)$ мала. С ростом q вклад флуктуаций возрастает, пока эффективная длина волны не станет сравнима с расстоянием между атомами. В этом случае $g(R)$ будет иметь пики, отвечающие различным координационным сферам и функция $W(q)$ будет иметь пик. При переходе через эту точку структурный фактор падает до минимума, а затем осциллирует около единицы, т.к. $g(R)$ резко обрывается на расстояниях, меньших ближайшего расстояния между атомами. Таким образом, дифракционная картина состоит из одного резко очерченного кольца и менее четких колец вокруг него. В случае поликристаллического образца функция $W(q)$ имеет вид последовательных пиков, соответствующих различным векторам обратной решетки рассматриваемой кристаллической структуры. Для очень малых кристаллитов эти пики уширяются [114].

Глава 3

Структурные свойства силицидов хрома и марганца

3.1 Структурные свойства и эволюция аморфной фазы

Аморфное состояние было выбрано в качестве исходного для того, чтобы можно было проследить полную эволюцию вещества в ходе отжига, попытаться более подробно описать процессы, происходящие в материале в самом начале кристаллизации, выяснить, как именно исходное аморфное состояние влияет на термоэлектрические свойства нанокристаллических и поликристаллических силицидов.

Работы по изучению аморфных структур и влияние отжига на электрические свойства аморфных полупроводников начались с аморфного германия и кремния [115–119]. Для объяснения особенностей свойств аморфных образцов по сравнению с обычными поликристаллическими создавались различные модели [120, 121].

Аморфное состояние вещества имеет два главных отличия от кристаллического: отсутствие дальнего порядка и большое число оборванных связей. При этом надо отметить, что ближний порядок сохраняется и остается приблизительно таким же, как для кристаллического

аналога. Эти отличия приводят к ряду особенностей в электронной структуре и механизмах электронного транспорта:

- 1) Длина свободного пробега носителей заряда может быть сравнима с длиной волны де Бройля.
- 2) Возникают локализованные состояния носителей заряда.
- 3) Плотность электронных состояний имеет «хвосты» в запрещенной зоне.
- 4) При низких температурах ($E_C - E_V \gg kT$) возможно образование щели подвижности [81].

Для идентификации аморфного состояния используют методы дифракционного анализа. Дифракционные картины аморфных веществ состоят из широких колец. На Рис. 3.1 представлены дифракционные картины аморфной пленки $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$. Как видно из рисунка, никаких кристаллических включений не наблюдается, плёнка полностью аморфная.

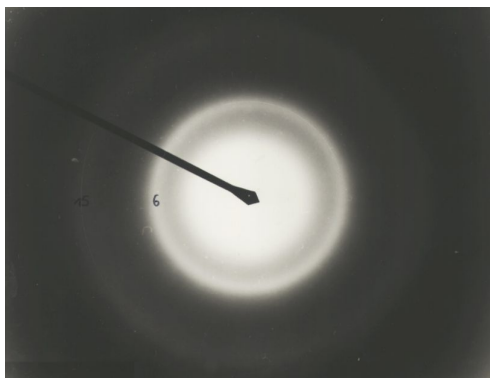


Рис. 3.1: Электронограмма аморфной плёнки $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$.

Как было установлено в ходе данной работы, аморфная структура тонкой пленки силицидов хрома и марганца стабильна до температуры 400 К. Стабильность аморфного состояния можно оценить по данным рентгенодифракционного анализа, Рис.3.2, а также по температурным свойствам удельного сопротивления и термоэдс, Рис.3.3. Структурные изменения вещества можно изучать с помощью анализа транспортных

свойств, поскольку они очень чувствительны к любым изменениям структуры. Как показывает эксперимент, при температурах меньших 400 К аморфная фаза остается стабильной, что подтверждает совпадение кривых нагрева и охлаждения для термоэдс и удельного сопротивления (стадия В0). Рентгеноструктурный анализ не фиксирует никаких изменений в структуре вплоть до $T \leq 523$ К.

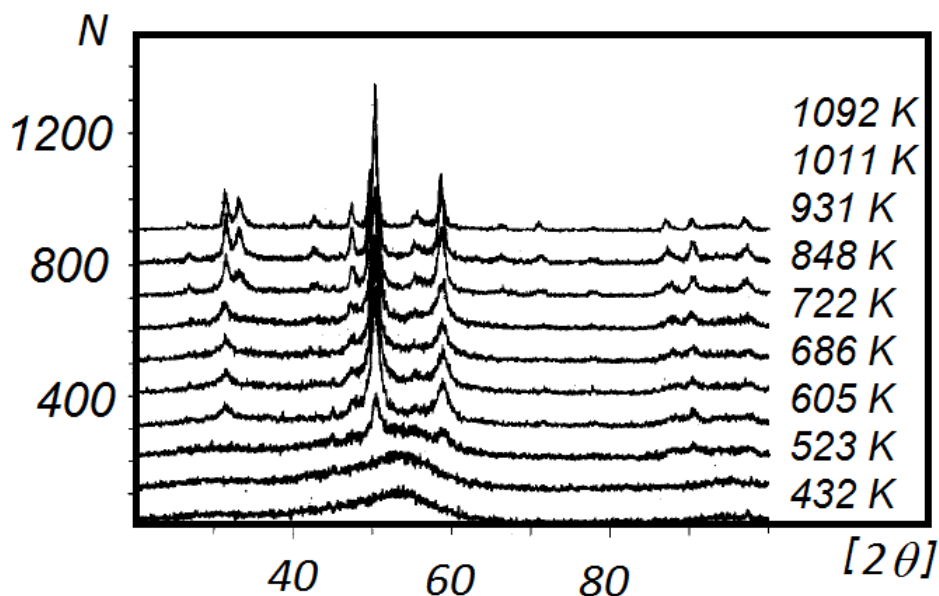


Рис. 3.2: Рентгенограмма плёнки $\text{Cr}_{0.28}\text{Si}_{0.72}$ на различных стадиях отжига [122].

3.1.1 Модификация аморфного состояния

При температурах $T > T_{so} \approx 420$ К происходят изменения транспортных свойств изучаемых образцов. На температурной зависимости $\rho(T)$ и $S(T)$ наблюдается излом (кривая А), Рис.3.3, а в случае многоэтапного отжига кривые нагрева и охлаждения $\rho(T)$ и $S(T)$ аморфных плёнок не совпадают (стадии В1 и В2). Данные структурного анализа указывают на отсутствие изменений в аморфной фазе при $T \leq 523$ К, Рис.3.2. Исходя из имеющихся данных, изменения характера проводимости можно связать с изменениями, происходящими в структурном

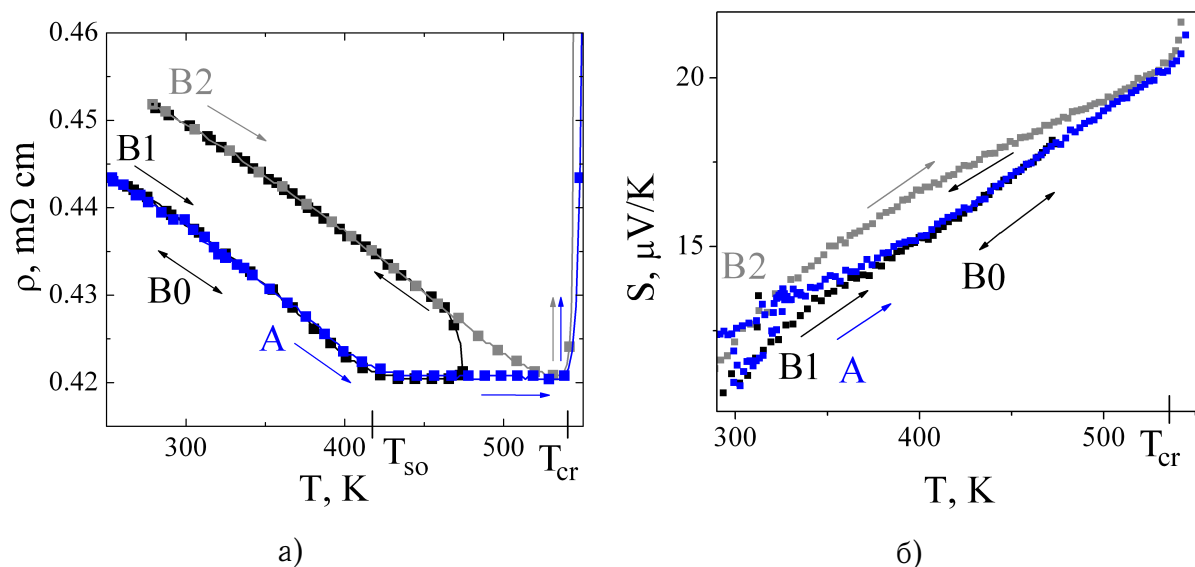


Рис. 3.3: Температурные зависимости удельного сопротивления а) и термоэдс б) для 164 нм плёнки CrSi₂. Скорость нагрева 5 K/мин.

состоянии вещества на расстояниях порядка межатомных. Это известное для металлических аморфных сплавов явление структурной релаксации [123]. Структурная релаксация характерна для всех изученных плёнок, независимо от их состава. В случае образцов с избытком кремния, например Cr_{0.28}Si_{0.72}, она проявляется более ярко на зависимостях $\rho(T)$ и $S(T)$, Рис.3.4.

Изученные в процессе работы плёнки состава MnSi_{2.2} и MnSi_{2.2} + 2%Cr показывают аналогичные зависимости $\rho(T)$ и $S(T)$. На Рис.3.5 показаны температурные зависимости термоэдс и удельного сопротивления аморфной плёнки при переходе в модифицированное аморфное состояние. Для плёнок MnSi_{2.2} изменения при $T=T_{so}$ видны более отчётливо, чем для плёнок MnSi_{2.2} + 2%Cr.

Изменение структуры аморфного состояния происходит не только с повышением температуры, но и с течением времени при $T > T_{so}$. На Рис.3.6 изображено изменение транспортных свойств аморфной плёнки CrSi₂ в ходе отжига при фиксированной температуре ($T > T_{so}$). Данные указывают на то, что модификация аморфной структуры происходит непрерывно со временем. Монотонный рост сопротивления и термоэдс

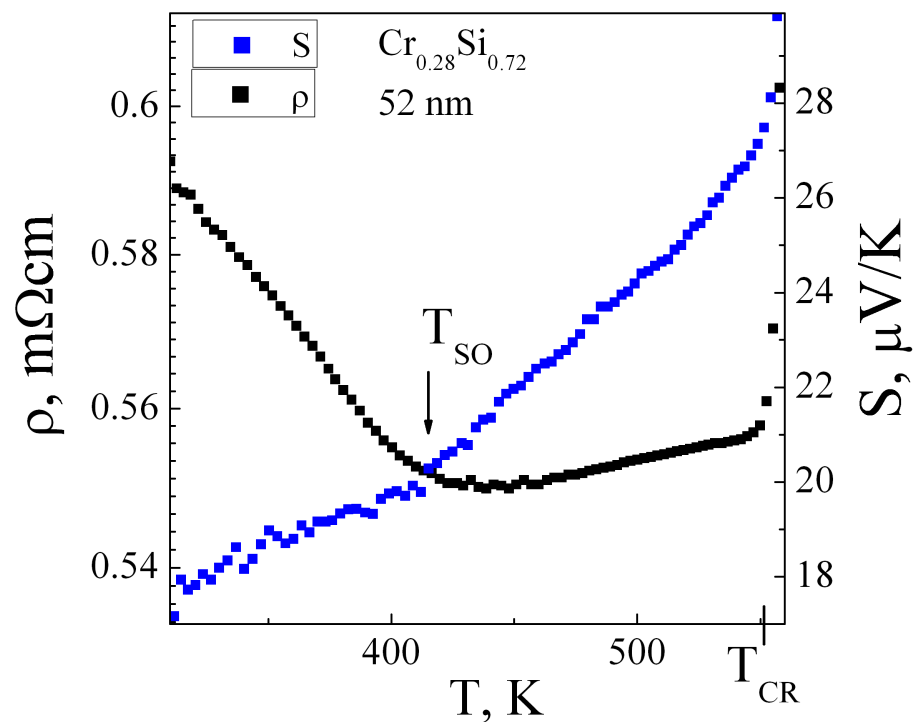


Рис. 3.4: Температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс аморфной 52 нм плёнки $\text{Cr}_{0.28}\text{Si}_{0.72}$.

связаны с увеличением структурного порядка в системе.

Как было показано выше, даже при превышении T_{so} плёнки остаются в аморфном состоянии, хотя и меняют параметры ближнего порядка. При температурах отжига выше ~ 550 К происходит резкий рост удельного сопротивления и термоэдс. Данные структурного анализа указывают на появление кристаллической фазы в аморфной матрице.

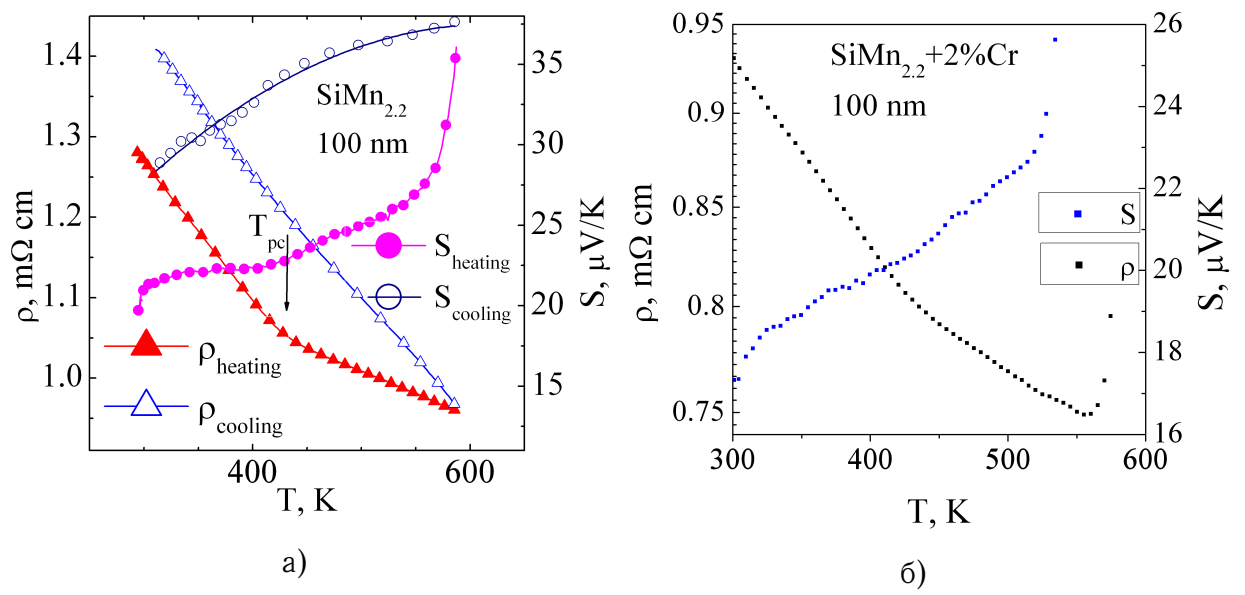


Рис. 3.5: Температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс аморфного состояния 100 нм плёнки а) $\text{MnSi}_{2.2}$, б) $\text{MnSi}_{2.2} + 2\% \text{Cr}$.

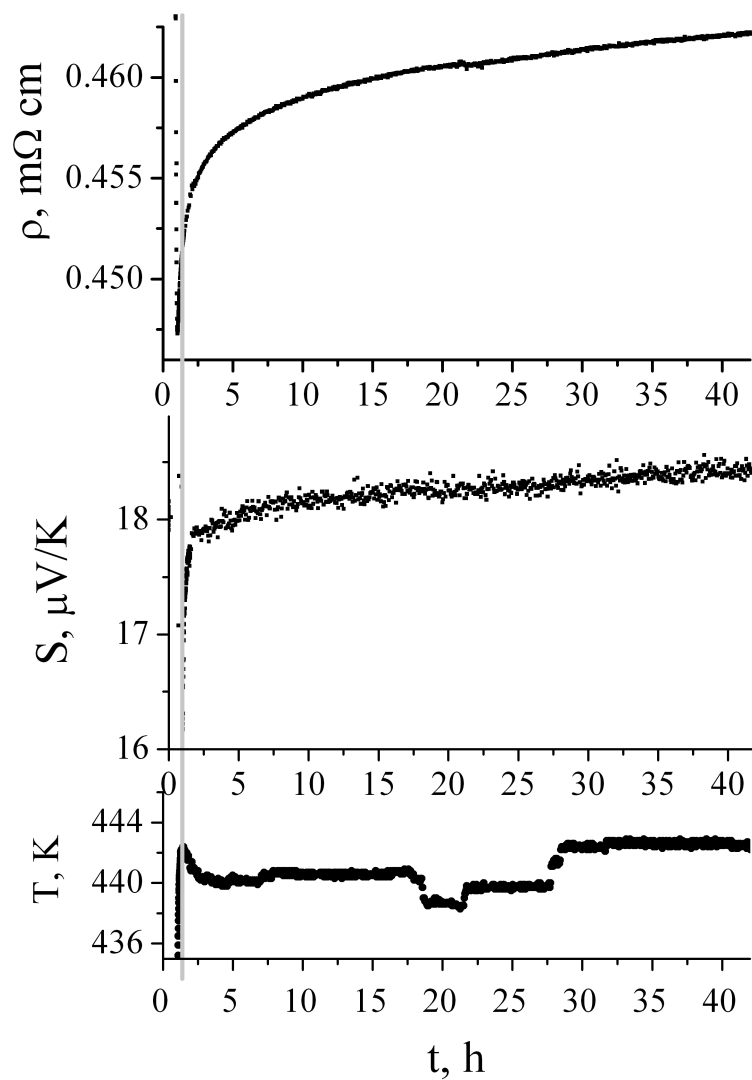


Рис. 3.6: Изменение термоэлектрических свойств плёнки 125 нм CrSi_2 при фиксированной температуре отжига ($T > T_{\text{so}}$).

3.2 Структурные свойства нанокристаллической фазы

3.2.1 Нанокристаллизация

Результаты структурного анализа указывают на то, что при $T < T_{CR} \approx 550$ К плёнка находится в аморфном состоянии без признаков кристалличности, Рис.3.2. При температуре T_{CR} в аморфной фазе появляются признаки кристалличности, на что указывают структурные данные, Рис.3.7 и Рис.3.2. При этой же температуре наблюдаются резкие скачки термоэдс и сопротивления для плёнок всех исследуемых составов, Рис.3.8, Рис.3.9.

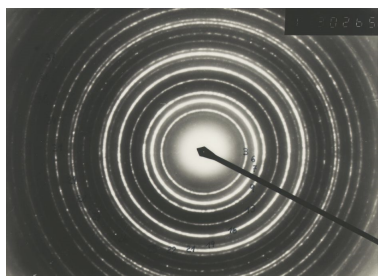


Рис. 3.7: Электронограмма плёнки на основе CrSi_2 при температуре 620 К.

Электронномикроскопический анализ и обработка данных рентгеновской дифракции указывают на образование при T_{CR} нанокристаллической фазы CrSi_2 (MnSi_2) в аморфной матрице. Средний размер зерна НК фазы составляет 10–20 нм. На Рис.3.10 представлены ПЭМ снимки (просвечивающий электронный микроскоп) для плёнки $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$. ПЭМ снимки указывают на то, что в ходе отжига увеличивается объемная доля НК фазы, но при этом не происходит увеличения размеров нанокристаллических зёрен.

На Рис.3.11 представлены АСМ снимки (атомно-силовая микроскопия) поверхности плёнки CrSi_2). Исходная аморфная пленка имеет атомно-гладкую поверхность. После начала кристаллизации на по-

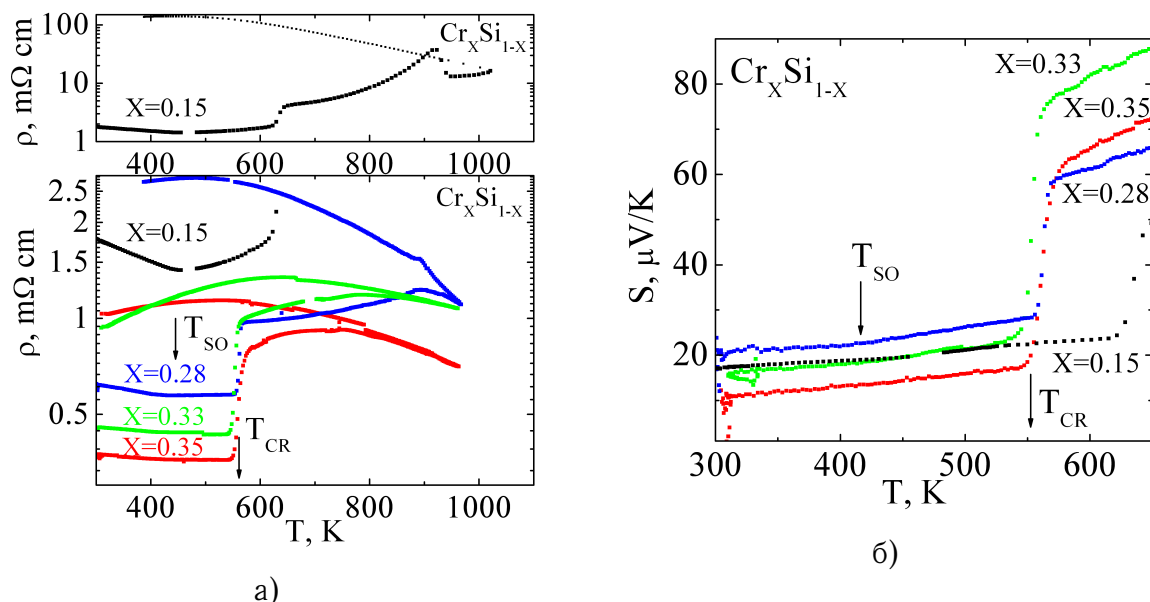


Рис. 3.8: Температурные зависимости удельного сопротивления а) и термоэдс б) для плёнок Cr-Si различного состава. Скорость нагрева образцов 5 К/мин. Кристаллизация происходит при температуре T_{CR} и сопровождается скачкообразным изменением термоэдс и электросопротивления.

верхности образца проявляется рельеф, с характерным масштабом 10–20 нм, связанный с выходом граней нанокристаллитов на поверхность пленки.

Основные результаты экспериментального изучения структуры и электронного транспорта в зависимости от температуры термообработки (отжига) аморфных пленок композитов хрома и марганца с кремнием:

- Аморфные пленки силицидов хрома и марганца кристаллизуются при температуре порядка 500 К с образованием кристаллической фазы MSi_2 , где M – Cr или Mn.
- Средний размер зерен кристаллической фазы составляет 10–20 нм.
- Увеличение времени изотермического отжига при температурах менее ≈ 900 К, приводит к росту объемной доли кристаллической

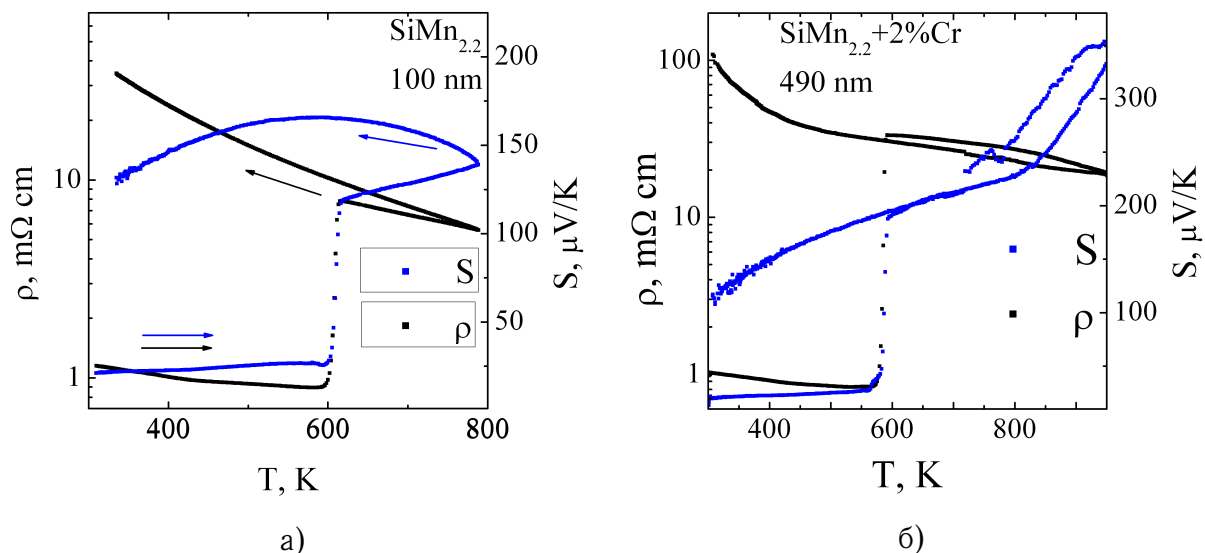


Рис. 3.9: а) Температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс 100 нм плёнки $\text{MnSi}_{2.2}$. б) Температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс 490 нм плёнки $\text{MnSi}_{2.2}+2\%\text{Cr}$. Скорость нагрева образцов 5 К/мин.

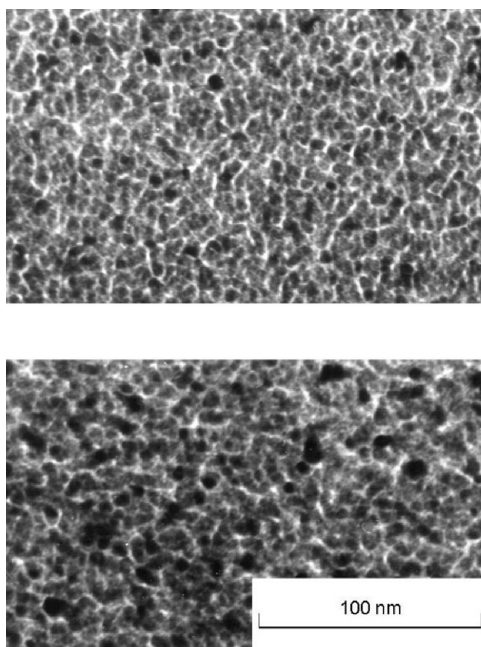
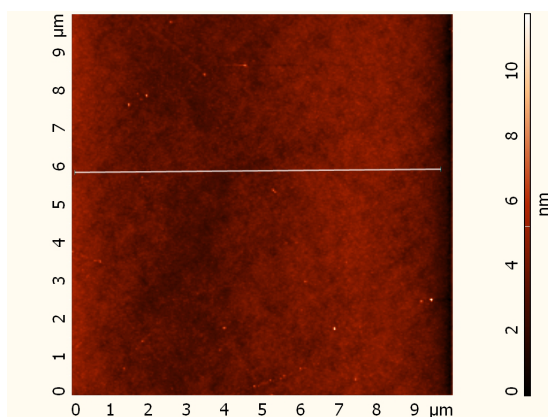


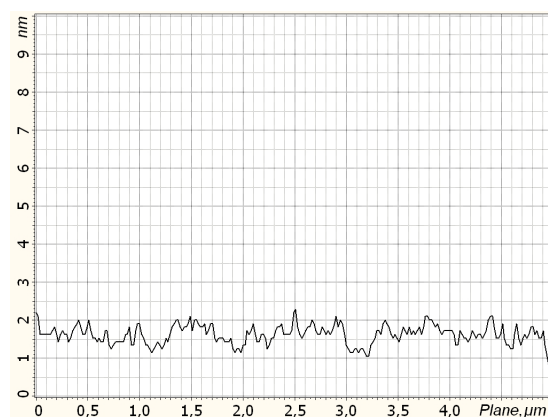
Рис. 3.10: ПЭМ снимки НК плёнки на разных после отжига при 770 К и 870 К. Тёмными областями показано нанокристаллические включения [103].

фазы, при этом средний размер кристаллитов не увеличивается.

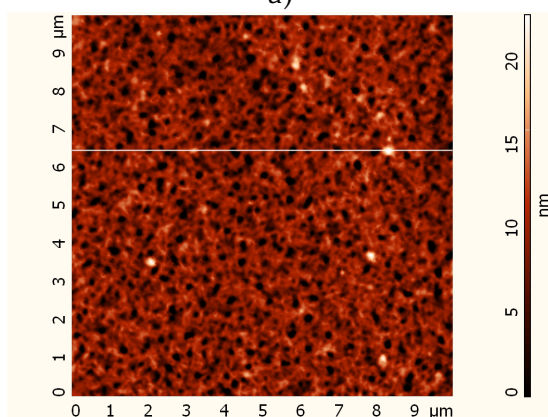
Для плёнок состава $\text{MnSi}_{2.2}$ наблюдаются аналогичные закономерности. На Рис.3.12 представлены ПЭМ снимки и соответствующие им



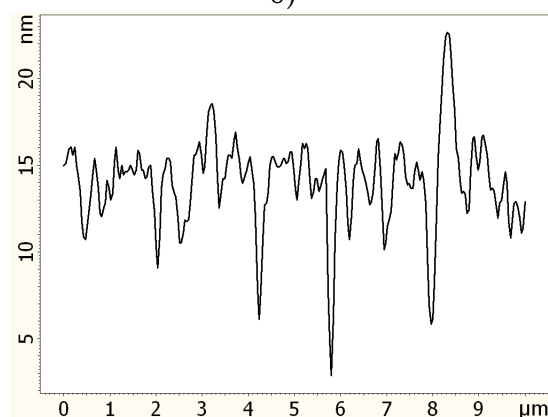
а)



б)



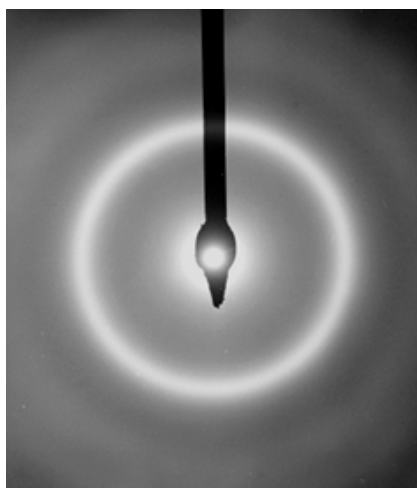
в)



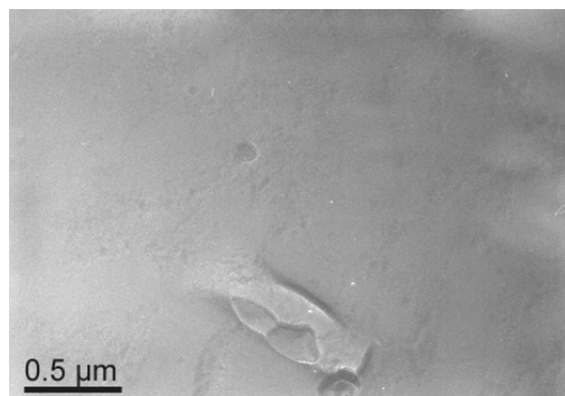
г)

Рис. 3.11: АСМ снимки поверхности плёнок. Аморфная плёнка а) и ее профиль б), нанокристаллическая в) и ее профиль г).

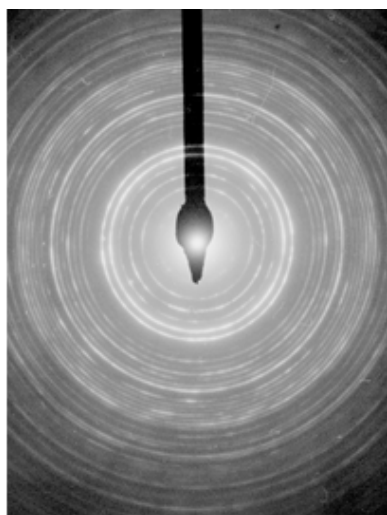
электронно-дифракционные картины плёнки $\text{MnSi}_{2.2}$ в аморфном и нанокристаллическом состояниях.



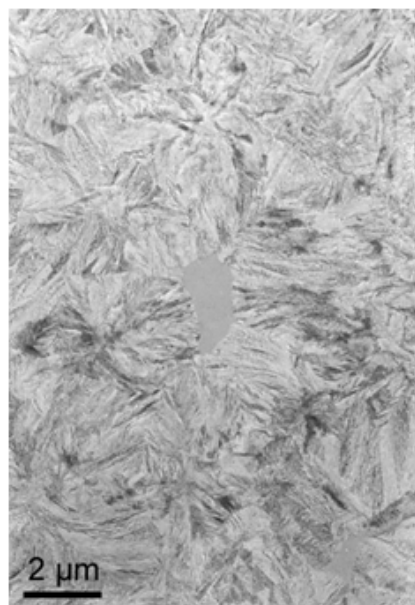
а)



б)



в)



г)

Рис. 3.12: ПЭМ снимки поверхности плёнок $\text{MnSi}_{2.2}$ и их электронно-дифракционные картины: а),б) аморфная плёнка (отжиг при 420 К); в),г) нанокристаллическая плёнка (отжиг при 870 К).

Начало кристаллизации

Кристаллизация плёнок $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$, для $x < 0.85$, при достижении температуры $T \cong 550$ К, начинается практически немедленно, Рис.3.8. За-

рождение кристаллов (нуклеация) происходит равномерно по всему образцу. Следует отметить, что in-situ измерения транспортных свойств представляют уникальный инструмент для исследования кинетики кристаллизации, обладая временным разрешением порядка 1 секунды, что значительно превосходит разрешение стандартных структурных методов исследования. При исследовании зависимости скорости кристаллизации от температуры отжига было обнаружено, что стадии нуклеации предшествует некоторый период после достижения заданной температуры отжига, в течение которого не происходит видимых изменений свойств аморфного композита. Это время называется временем инкубации. На Рис.3.13 изображены зависимости удельного сопротивления и термоэдс плёнки CrSi_2 от времени изотермического отжига при температуре 496 К. Видимые изменения свойств пленки начинаются спустя 3 часа, после достижения температуры отжига. Таким образом, при температуре отжига 496 К время инкубации для аморфной пленки стехиометрического состава CrSi_2 составляет около 3 часов. Время инкубации экспоненциально зависит от температуры отжига. При температурах 550 К это время слишком мало и не может быть определено в наших измерениях.

Зависимость температуры кристаллизации от состава

Зависимость температуры кристаллизации плёнок на основе силицидов хрома от состава представлена на Рис.3.14. Температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс были получены при одинаковой скорости нагрева 10 К/мин. T_{CR} монотонно и нелинейно растёт с увеличением содержания кремния в плёнках системы Cr-Si.

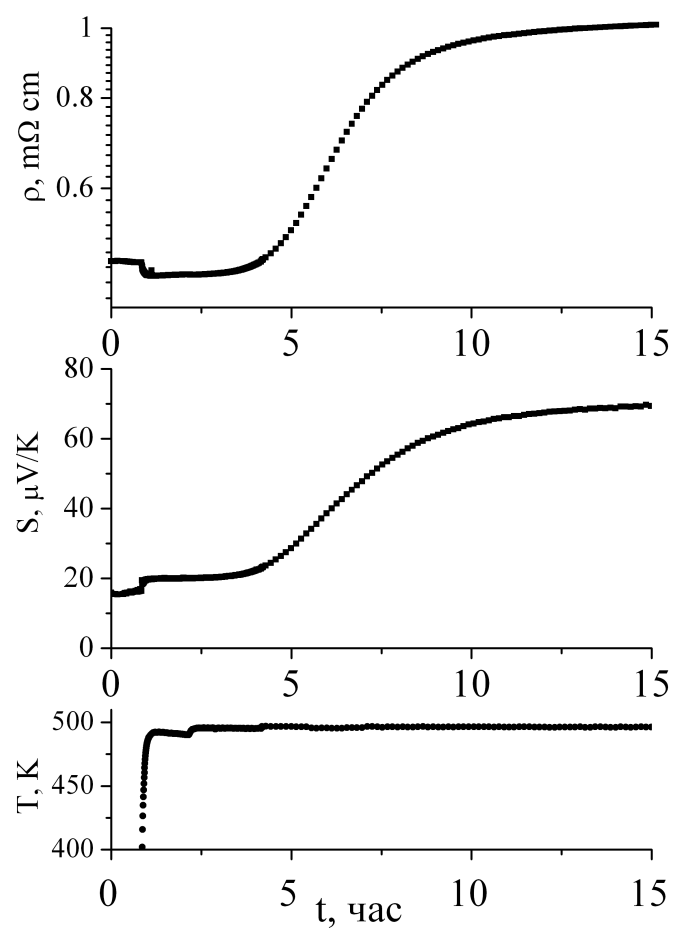


Рис. 3.13: Зависимость электрического сопротивления и термоэдс плёнки CrSi_2 от времени изотермического отжига при температуре 496 К.

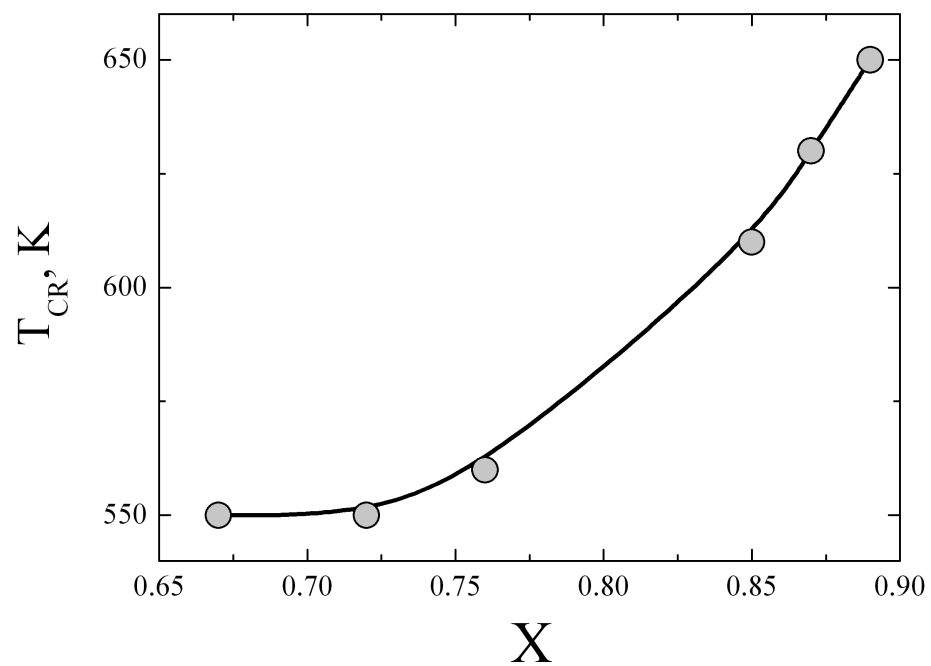


Рис. 3.14: Зависимость температуры кристаллизации плёнок $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ от состава. Скорость нагрева образцов 10 К/мин.

3.2.2 Изоляция нанокристаллической фазы

При отжиге выше температуры кристаллизации объемная доля кристаллической фазы увеличивается со временем отжига, Рис.3.10. При этом количество аморфной фазы уменьшается. Поэтому зависимость термоэдс и сопротивления в ходе отжига от времени и/или от температуры является также зависимостью от количества НК фазы, а точнее – от соотношения объемных долей аморфной и нанокристаллической фаз. При рассмотрении зависимости транспортных свойств от объемной доли НК фазы следует принимать во внимание также то обстоятельство, что в НК композитах значительная доля вещества находится на границах кристаллитов, которые, таким образом, являются самостоятельной фазой. Особое значение это обстоятельство приобретает в композитах, состав которых отличается от состава кристаллической фазы. Как отмечалось выше, аморфные композиты Cr-Si кристаллизуются с образованием кристаллической фазы CrSi_2 . Если соотношение элементов в составе аморфного композита отличалось от этого стехиометрического отношения, то при кристаллизации избыточный элемент будет вытесняться на границы нанокристаллов. В частности, при избытке кремния на границе нанокристаллов образуется оболочка, обогащённая атомами кремния. Естественно предположить, что эта оболочка может приводить к изоляции нанокристалла от аморфной матрицы. Если подобная изоляция реально существует, она будет оказывать сильно, и вполне определённое влияние на свойства композитов в процессе кристаллизации.

На Рис. 3.15 показаны температурные зависимости электросопротивления плёнки $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ на разных стадиях (последовательно повышающиеся температуры отжига) отжига. Видно, что при переходе от стадии к стадии происходит сдвиг температурной зависимости на не зависящую (в логарифмическом масштабе) от температуры величину

(стадии 1-4). Одинаковый тип зависимости сопротивления от температуры на участках 1-4 является указанием на один и тот же механизм, определяющий электропроводность на этих этапах. Если в процессе

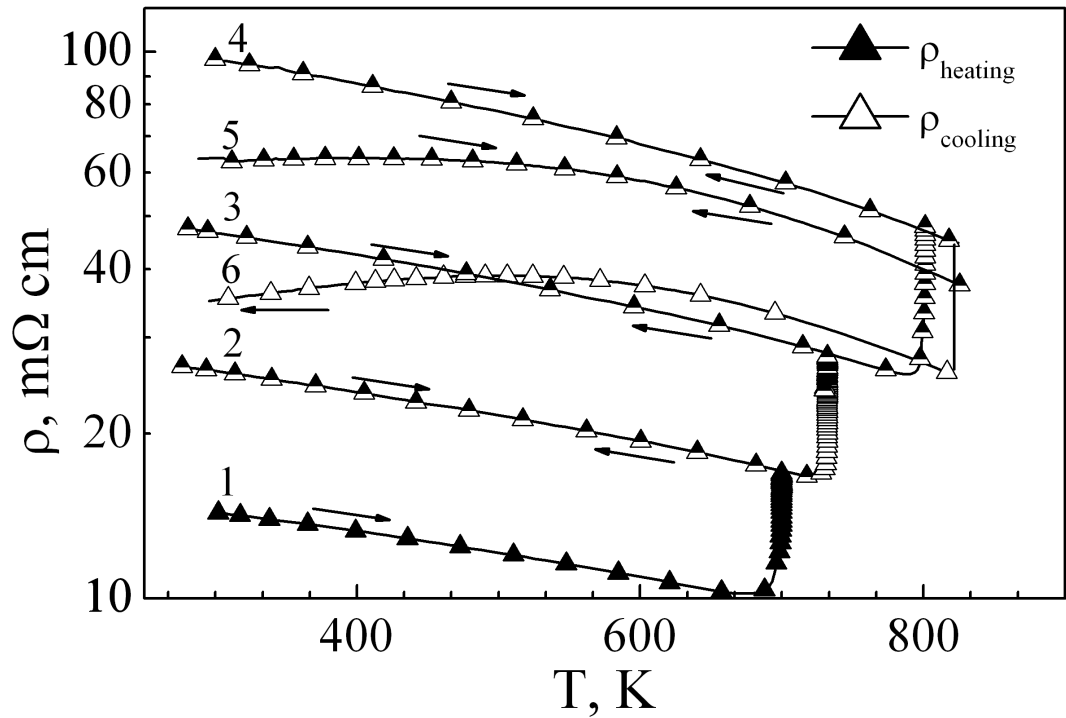


Рис. 3.15: Температурные зависимости удельного сопротивления (ρ) плёнки $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ толщиной 100 нм в ходе поэтапного отжига.

кристаллизации НК фаза оказывается изолированной внутри аморфной матрицы, и таким образом не дает вклада в полную проводимость образца, то измеряемое удельное сопротивление пленки, ρ_{mes} , можно записать в виде:

$$\rho_{mes} = R_{mes} \frac{A_{film}}{l},$$

здесь A_{film} - площадь поперечного сечения пленки, l - расстояние между потенциальными электродами.

Измеряемое сопротивление R_{mes} будет определяться эффективным сечением (A_{eff}) проводящей (т.е. аморфной) фазы, а также удельным

сопротивлением этой фазы ρ_{eff} :

$$R_{mes} = \rho_{mes} \frac{l}{A_{eff}}.$$

Тогда определяемое в эксперименте удельное сопротивление можно записать в виде:

$$\rho_{mes} = \rho_{eff} \frac{A_{film}}{A_{eff}}.$$

Прологарифмировав это выражение, получим

$$\ln(\rho_{mes}) = \ln(\rho_{eff}) + \ln\left(\frac{A_{film}}{A_{eff}}\right). \quad (3.1)$$

Если сопоставить выражение (4.3) и Рис.3.15 видно, что параллельный сдвиг зависимости $\rho(T)$ связан с геометрическим фактором, т.е. с уменьшением эффективного сечения проводящий аморфной матрицы при увеличении объёмной доли НК фазы в ходе отжига. Из этой простой модели изоляции НК фазы, следует также, что термоэдс композита, по крайней мере на начальных стадиях кристаллизации, когда нет взаимодействия между нанокристаллами, не должна зависеть от объёмной доли НК фазы. Подобное поведение действительно наблюдается на эксперименте. На Рис. 3.16 показаны зависимости электросопротивления и термоэдс композита $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ от времени изотермического отжига. После первоначального скачка при начале кристаллизации, причину которого мы обсудим позднее, электросопротивление быстро возрастает, а термоэдс, в соответствии с моделью изоляции НК фазы, остается практически постоянной.

Заметим, что если бы рост сопротивления был связан с рассеянием носителей на нанокристаллитах, как на примесях в двойном сплаве, то в таком случае измеряемое сопротивление можно было бы записать в виде:

$$\rho_{mes} = \rho_{film} + \rho_1(N),$$

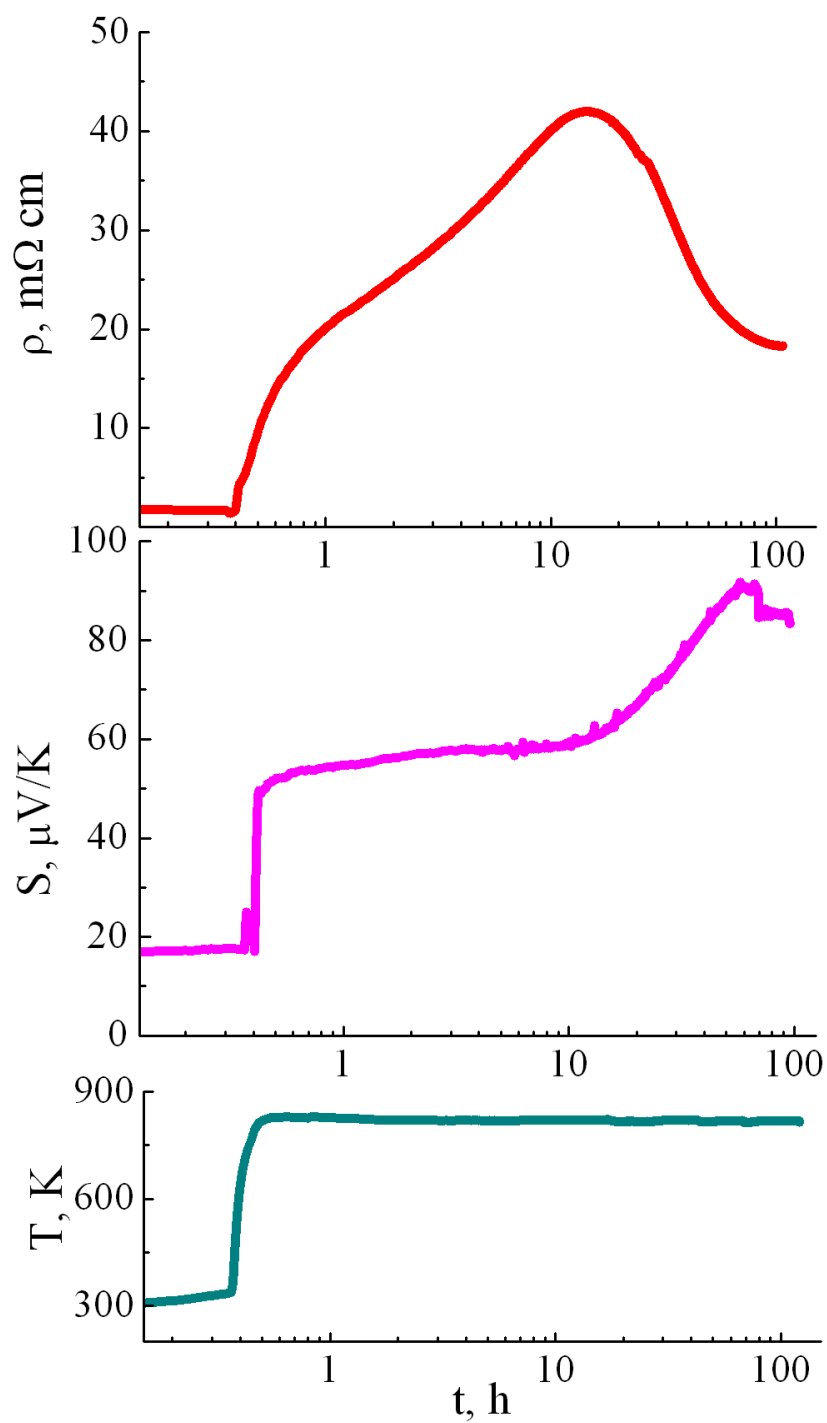


Рис. 3.16: Зависимость термоэдс (S) и удельного сопротивления (ρ) плёнки $\text{C}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ толщиной 100 нм от времени отжига.

т.е. к сопротивлению плёнки добавлялась бы некоторая величина, зависящая от количества центров рассеяния (N), но в этом случае параллельный сдвиг должен был бы наблюдаться не в логарифмическом,

а в линейном масштабе.

3.2.3 Перколяционный кластер

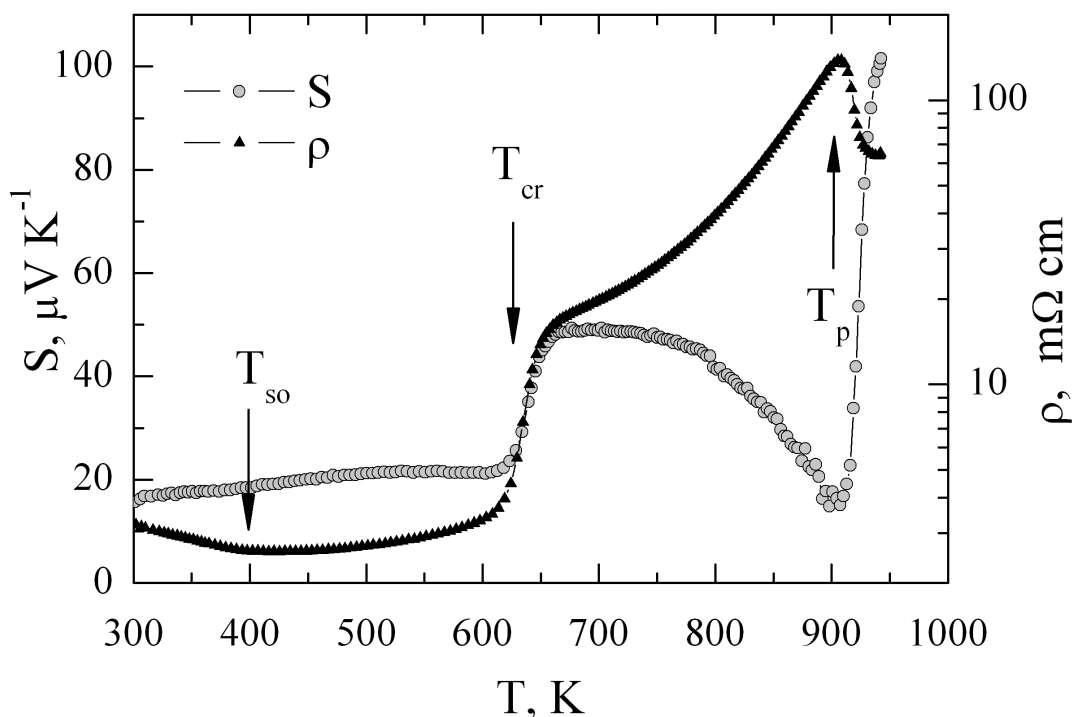


Рис. 3.17: Температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс плёнки $Cr_{0.13}Si_{0.87}$ толщиной 100 нм .

На Рис.3.17 для образцов с высоким содержанием кремния отчетливо видны максимумы удельного сопротивления при температуре $T \approx 900$ К. В то же время, графики на Рис.3.15 указывают, что на определенной стадии отжига природа проводимости меняется, что приводит к тому, что наклоны на участках 5-6 не совпадают с наклонами 1-4. Рис.3.16 показывает, что в определённый момент времени начинается падение сопротивления и в этот же момент происходит рост термоэдс. Эти факты можно связать с появлением в образце проводящего перколяционного кластера. После образования кластера проводимость осуществляется не только по аморфной матрице, но и по НК состоянию, поэтому кривые 5 и 6 опускаются вниз.

При дальнейшем отжиге НК зерна начинают объединяться, что приводит к появлению поликристаллической фазы. В этом случае дополнительный вклад в термоэдс за счёт селективного рассеяния на нанокристаллитах начинает уменьшаться, о чем свидетельствует падение термоэдс. Сопротивление в этот момент замедляет свое падение и стремится к удельному сопротивлению обычного поликристаллического образца.

Как было показано выше, процессы изоляции отчётливо видны на температурных и временных зависимостях у плёнок с высоким содержанием кремния. В плёнках других составов были обнаружены подобные явления, но проявляются они не столь ярко.

На Рис.3.18 представлены зависимости удельного сопротивления на различных стадиях отжига плёнки CrSi_2 . Стадии 1-3 характеризуются последовательным ростом сопротивления от стадии к стадии, на стадиях 4-6, наоборот, происходит уменьшение сопротивления по мере отжига, которое отражает образование перколяционного кластера НК фазы.

В плёнках с составом $\text{MnSi}_{2,2}$ (толщина 496 нм) также наблюдаются схожие процессы Рис.3.20. На стадиях 1-3 происходит увеличение удельного сопротивления на каждом цикле отжига. На стадиях 4-7 удельное сопротивление падает по мере отжига, что может указывать на образование перколяционного кластера и шунтирование аморфной фазы. Аналогичная зависимость наблюдается для плёнки того же состава, но с толщиной 100 нм, Рис.3.19.

3.2.4 Параметры кристаллизации

Процесс начального формирования нанокристаллической фазы происходит очень быстро. Кристаллизация происходит в два этапа: 1. образование зародышей новой фазы (нуклеация); 2. Рост этих зародышей.

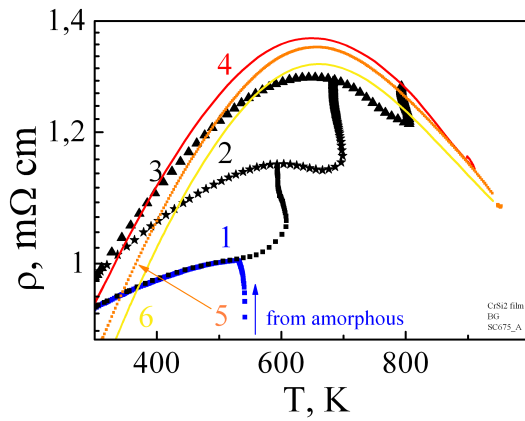


Рис. 3.18: Температурные зависимости термоэдс (S) и удельного сопротивления (ρ) плёнки CrSi_2 толщиной 100 нм. Начиная со стадии 4 происходит уменьшение сопротивления относительно предыдущих этапов, что указывает на появление перколяционного кластера.

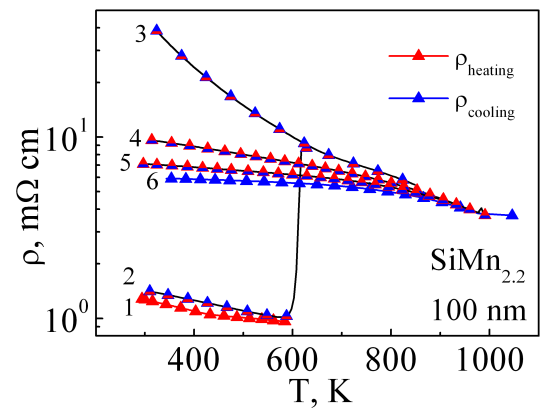


Рис. 3.19: Температурные зависимости удельного сопротивления (ρ) плёнки $\text{MnSi}_{2.2}$ толщиной 100 нм. Начиная со стадии 3 происходит уменьшение сопротивления относительно предыдущих этапов, что указывает на появление перколяционного кластера.

В общем случае эти процессы подчиняются второму закону Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

здесь C - концентрация, D - коэффициент диффузии.

Необходимо отметить, что при длительном отжиге средний размер кристаллитов в образцах начинает уменьшаться, т.к. в ходе кристаллизации расходуется строительный материал для образования новых нанокристаллов. При этом размеры кристаллов, образовавшихся на более поздней стадии нуклеации могут быть меньше кристаллитов, возникших на ранних стадиях [104].

Процесс кристаллизации аморфного вещества можно представить в виде процесса перераспределения объемных долей аморфной и кристаллической фазы. Для таких процессов было разработано и активно применяется уравнение Джонсона — Мела — Аврами — Колмогорова (ДМАК) [83]. Это модель предполагает, что появление новой фазы (кристаллитов) происходит равномерно по всему некристаллизованно-

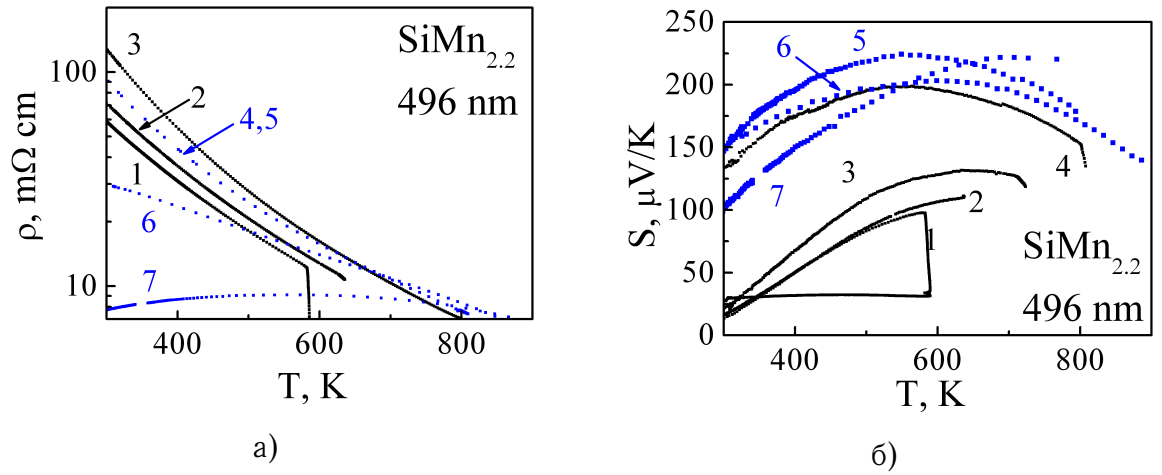


Рис. 3.20: Температурные зависимости а) удельного сопротивления и б) термоэдс плёнки $\text{MnSi}_{2.2}$ толщиной 496 нм. Начиная со стадии 5 происходит уменьшение сопротивления относительно предыдущих этапов, что указывает на появление перколяционного кластера.

му объему, скорость появления новой фазы не зависит от ее уже имеющегося количества. Изменение объемной доли кристаллической фазы (x) со временем записывается в виде:

$$x(t) = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (3.2)$$

где K - параметр, зависящий от температуры и свойств конкретного вещества, n - параметр, определяемый характером роста кристаллитов. Для линейного закона скорости роста размеров кристаллитов $n = a + b$, рост зерен при этом ограничивается границами. Для параболического закона $n = a + b/2$, рост зёрен определяется диффузией компонент. Здесь параметр a определяет временную зависимость числа кристаллитов. В случае если $a = 0$ количество кристаллитов не меняется, $a = 1$ в случае постоянной скорости появления кристаллитов, $a > 1$ в случае нелинейного закона появления кристаллитов. При $0 < a < 1$ скорость нуклеации уменьшается. Параметр b равен количеству измерений, в котором растёт кристаллит. Параметр K можно выразить представить в виде:

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3.3)$$

т.к. процесс кристаллизации является термоактивационным. Здесь E_a - энергия активации процесса кристаллизации, k_B - постоянная Больцмана.

Для анализа экспериментальных зависимостей выражение (3.2) дважды логарифмируют и записывают в виде

$$\ln \left(\ln \left[\frac{1}{1 - x(t)} \right] \right) = \ln K + n \ln t.$$

Наклон этой зависимости дает параметр n , а точка пересечения с осью абсцисс определяет K . Если доступна информация о $x(t)$ при нескольких температурах отжига, то используя (3.3) можно найти значение E_a [84, 124]. Пример расчета на основе этой модели приведен, например, в работе [85].

Скорость нуклеации (I) определяется следующим выражением [124]:

$$I = I_0 t^{a-1} \exp \left(\frac{E_n}{k_B T} \right), \quad (3.4)$$

где E_n - энергия активации нуклеации. Скорость нуклеации можно найти из скорости изменения соотношения аморфной и нанокристаллической фазы, а последнюю из скорости изменения удельного сопротивления. Величину $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ можно получить из экспериментальных данных путем простого дифференцирования временных зависимостей удельного сопротивления при постоянной температуре. В подтверждение данного подхода можно привести график зависимости скорости изменения сопротивления и доли кристаллической фазы. Измерения были сделаны для пленки $\text{ReSi}_{1.6}$ для которой был выполнен подсчёт количества кристаллитов в процессе кристаллизации, Рис.3.21 [125].

Как видно из рисунка на начальном этапе функция имеет почти линейный характер, что говорит о допустимости использования величины $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ для оценки скорости нуклеации. На Рис.3.21 видно, что при содержании кристаллической фазы 30% начинается падение ско-

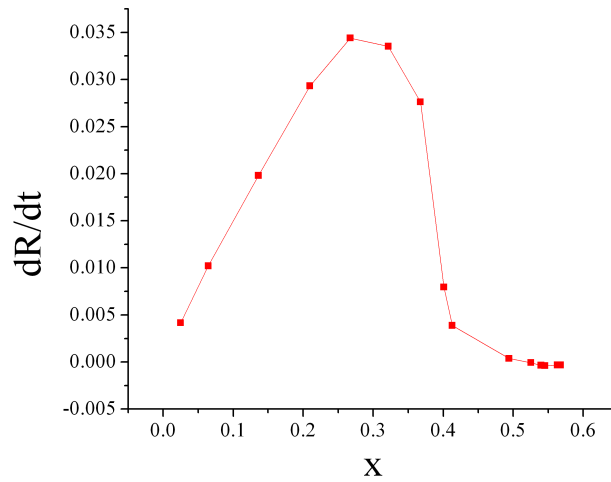


Рис. 3.21: Зависимость скорости изменения сопротивления от доли НК фазы пленки $\text{ReSi}_{1.6}$ [125].

рости кристаллизации, т.к. при такой концентрации появление новых нанокристаллитов будет зависеть от заполненности исходного объёма кристаллической фазой.

Если скорость изменения температуры не велика, то можно использовать температурно-временные зависимости. При этом простое дифференцирование уже нельзя использовать, т.к. производная будет уже не частная, а общая $\frac{d\rho(t,T)}{dt}$. В этом случае частную производную по времени можно найти как:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{d\rho}{dt} - \frac{\partial \rho}{\partial T} \frac{dT}{dt}.$$

При этом величину $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ можно оценить по температурной зависимости электросопротивления аморфной фазы на начальном этапе (до структурной релаксации $T < 400$ К) и экстраполяции данных в область более высоких температур на небольшой температурный интервал. На Рис.3.22 представлена типичная температурная зависимость $\rho(T)$ аморфной фазы и аппроксимация этой зависимости в область более высоких температур. Таким образом, используя скорость изменения сопротивления в процессе кристаллизации как меру скорости

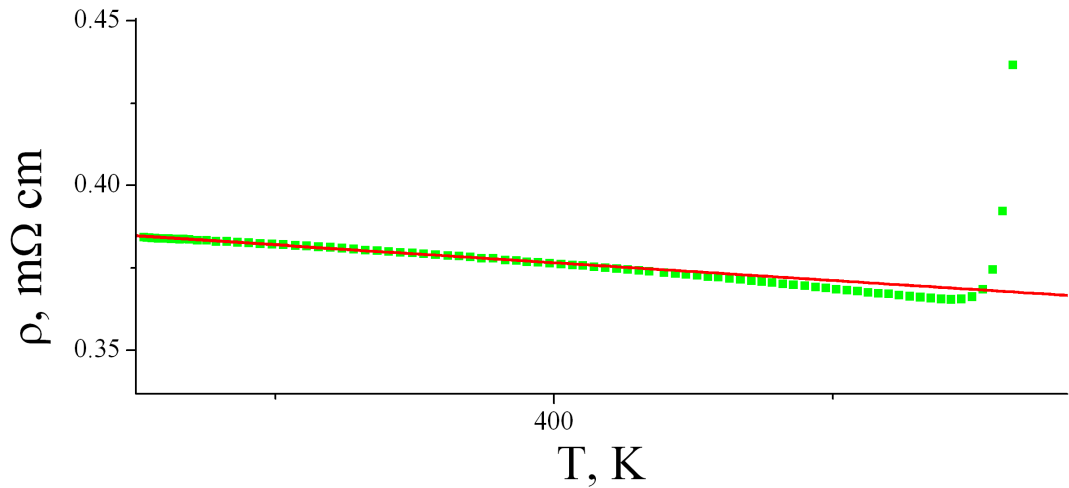


Рис. 3.22: Временная зависимость скорости нуклеации пленки $\text{C}_{0.35}\text{Si}_{0.65}$.

нуклеации, можно оценить параметры, в законах, описывающих процесс кристаллизации. Параметр a можно определить по зависимости скорости нуклеации от времени (3.4).

$$\ln I = \ln I_0 + (a - 1) \ln t - \frac{E_n}{k_B T} = (a - 1) \ln t + \text{const} \quad (3.5)$$

Используя графический метод, можно найти наклон функции $\ln I$ равный $a - 1$ и определить значение a . Основной сложностью в данном методе нахождения параметров кристаллизации является определение точки начала отсчёта процесса кристаллизации. Эта сложность связана с наличием времени инкубации, Рис.3.13. В наших расчётах в качестве начала отсчёта было взято время, при котором значение I составляет 10 % от максимального. На Рис.3.23 представлена зависимость скорости нуклеации от времени в логарифмическом масштабе для пленки $\text{C}_{0.35}\text{Si}_{0.65}$.

Подобные расчеты были сделаны для нескольких пленок того же состава и были получены значения наклона.

Процессы кристаллизации после достижения максимума скорости нуклеации уже не поддаются описанию с помощью уравнения (3.2), поскольку концентрация зародышей становится настолько большой,

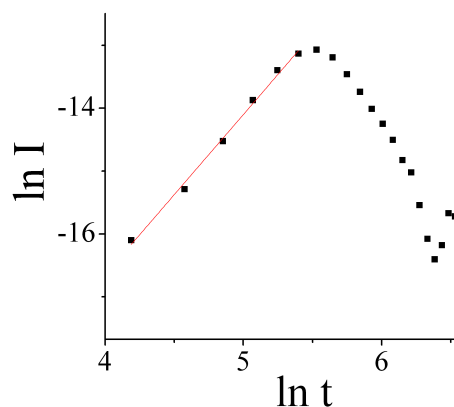


Рис. 3.23: Временная зависимость скорости нуклеации пленки $\text{Cr}_{0.35}\text{Si}_{0.65}$ в логарифмическом масштабе.

что существенную роль начинают играть процессы их взаимодействия.

При трёхмерном росте кристаллитов, ограниченном интерфейсными границами, можно вычислить значение показателя степени в уравнении (3.2). Результаты расчётов представлены в таблице 3.1. Результаты

Таблица 3.1: Параметры пленок Cr-Si в модели ДМАК для 10% от I_{max} .

Параметр	$\text{Cr}_{0.35}\text{Si}_{0.65}$	$\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$	$\text{Cr}_{0.28}\text{Si}_{0.72}$	$\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$	$\text{Cr}_{0.13}\text{Si}_{0.87}$	$\text{Cr}_{0.11}\text{Si}_{0.89}$
a	1.10	1.11	1.21	1.35	1.18	1.25
n	4.10	4.11	4.21	4.35	4.18	4.25

этих расчётов показывают, что самой высокой скоростью нуклеации обладают составы с избытком кремния.

3.2.5 Стабильность нанокристаллической фазы

В ходе работы были исследованы НК пленки различных составов, при различных температурах и временах отжига на стабильность их транспортных и структурных свойств. Было установлено, что нанокристаллическое состояние остается стабильным продолжительное время (минимум 500 часов) при температурах не выше 900 К, Рис.3.24.

При длительном отжиге при более высоких температурах пленки переходят из нанокристаллического в поликристаллическое состояние. При этом количество интерфейсных границ уменьшается, что приводит к падению сопротивления и термоэдс по сравнению с нанокристаллическим состоянием.

В работе изучались также пленки состава $\text{MnSi}_{2.2} + 2\% \text{Cr}$, т.е. пленки стехиометрического силицида марганца, легированные небольшим количеством хрома. Как показали исследования, данные структуры по своим свойствам отличаются от нелегированных образцов. Самым главным отличием является их нестабильность, при этом эта нестабильность проявляется при относительно низких температурах, при которых остальные материалы достаточно стабильны, Рис.3.25.

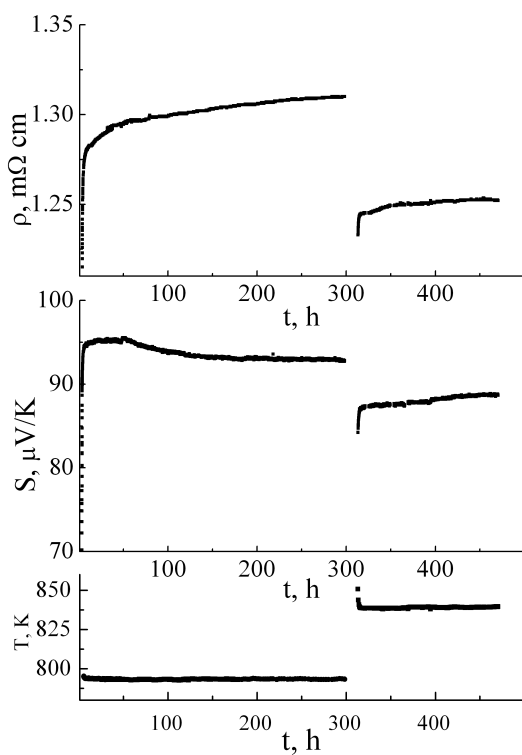


Рис. 3.24: Изменение термоэлектрических свойств плёнки CrSi_2 в ходе отжига при двух фиксированных температурах.

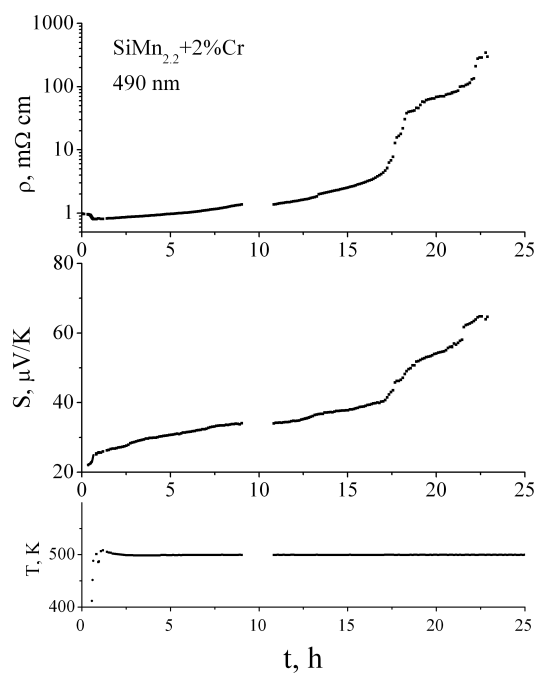


Рис. 3.25: Изменение термоэлектрических свойств плёнки $\text{MnSi}_{2.2}+2\% \text{ Cr}$ в ходе отжига при фиксированной температуре.

3.3 Заключение к главе 3

В работе изучена эволюция структуры тонких плёнок на основе силицидов хрома и марганца. Было установлено, что при термическом отжиге аморфные плёнки всех изученных составов переходят последовательно из аморфного в нанокристаллическое и, затем, в поликристаллическое состояния. Данные переходы фиксируются методами структурного анализа, а также *in-situ* измерениями транспортных свойств непосредственно в ходе отжига.

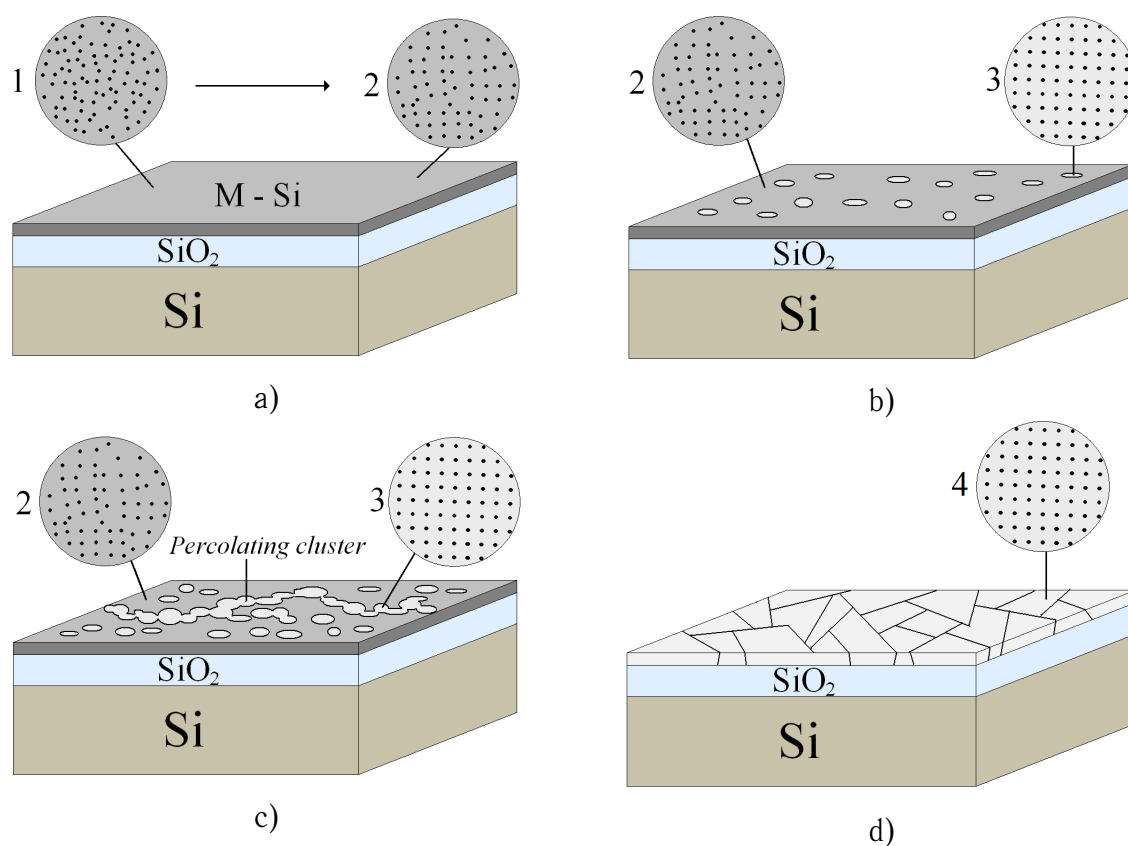


Рис. 3.26: Схема эволюции аморфных тонкоплёночных образцов на основе силицидов хрома и марганца. Аморфная фаза - 1, аморфная фаза с изменённым ближним порядком - 2, кристаллическая фаза - 3, поликристаллическая фаза - 4.

На Рис.3.26 схематично изображена последовательность перехода образцов из одной структурной модификации в другую в ходе термического отжига. Исходным является аморфное состояние, характеризующееся отсутствием дальнего порядка и большим числом оборванных

связей (фаза 1). По достижении температуры $T=T_{SO} \approx 420$ К в аморфной фазе происходят изменения ближнего порядка (фаза 2). При температуре $T_{CR} \approx 550$ К происходит образование нанокристаллической фазы (фаза 3). Дальнейший отжиг приводит к тому, что при температуре $T_p \approx 950$ К образуется перколяционный нанокристаллический кластер. Ещё более длительный отжиг переводит плёнку в поликристаллическое состояние (фаза 4).

Глава 4

Транспортные свойства тонких плёнок силицидов хрома и марганца

4.1 Транспортные свойства аморфной фазы

Как было описано выше, тонкие плёнки претерпевают ряд структурных изменений в ходе кристаллизации. Изменения структуры хорошо видны с помощью "прямого" наблюдения, например, с помощью рентгена или электронного микроскопа. Изучение данных, получаемых в ходе измерения транспортных свойств, способно дополнить картину "прямого" наблюдения. Главным достоинством транспортных свойств служит их сильная зависимость от структурного состояния вещества. Сопоставляя зависимости термоэдс и удельного сопротивления, можно дать оценку процессам и механизмам проводимости в ходе всего термического воздействия. Например, если материал состоит из двух фаз: проводящей и непроводящей, то при изменении объёмных соотношений этих фаз, проводимость материала будет меняться, а термоэдс будет оставаться постоянной.

Изучаемые в данной работе тонкоплёночные материалы претерпевают ряд структурных изменений, которые хорошо наблюдаются на температурных или временных зависимостях удельного сопротивления и термоэдс, Рис.4.1. На основании наблюдения особенностей в транс-

портных свойствах, типичных для плёнок всех изучаемых составов, можно выделить несколько характерных состояний пленок.

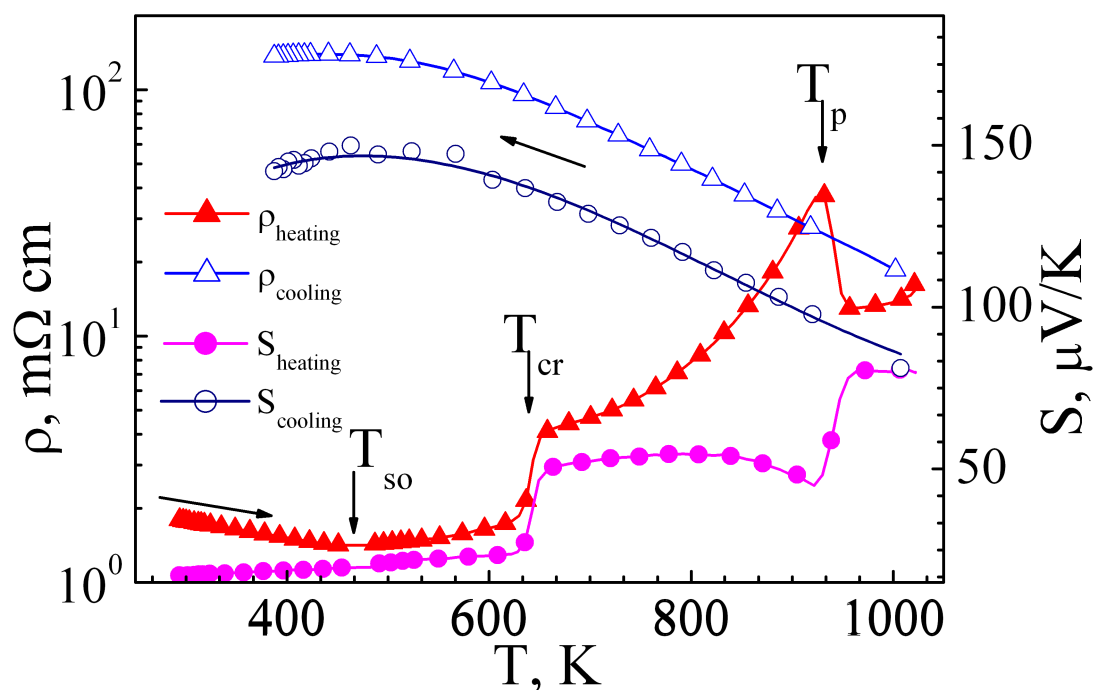


Рис. 4.1: Температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс для 100 нм плёнки $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$.

1. Исходное аморфное состояние $T < T_{so}$.
2. Аморфное состояние с изменённым ближним порядком $T_{so} < T < T_{CR}$.
3. Аморфное состояние с нанокристаллическими включениями $T > T_{CR}$.
4. Нанокристаллическое состояние с перколяционным кластером $T > T_p$.
5. Полукристаллическое состояние $T > 1100 \text{ K}$.

4.1.1 Аморфная фаза. Исходное состояние.

Составы близкие к стехиометрическим

Аморфная фаза в исходном состоянии в области низких температур 200-400 К имеет типичные для всех составов температурные зависимости термоэдс S и удельного сопротивления ρ . При этом кривые нагрева и охлаждения температурных зависимостей совпадают.

Проводимость аморфных полупроводников экспоненциально зависит от температуры [81]. Проводимость осуществляется либо по локализованным состояниям в хвостах плотности состояний, или за счет носителей в разрешённой зоне, заброшенных с хвостов (проводимость по делокализованным состояниям). Сопротивление падает с ростом температуры, поскольку увеличивается вероятность перескоков и/или вероятность переброса носителей с хвостов плотности состояний в разрешенную зону. Однако попытка применить стандартную теорию аморфных полупроводников к изучаемым структурам приводит к нереалистически малым энергиям возбуждений: $E_F - E_v$ (для проводимости по делокализованным состояниям) или $E_F - E_b + Y$ (в случае переброса носителей с хвостов на край разрешённой зоны). Для стехиометрических составов эти энергии составляют порядка 0,003 эВ, а для образцов с избытком кремния 0,03 эВ. Заметим, что характерная энергия активации перескоков для аморфного кремния составляет 0,08 эВ [81], при этом для образцов с избытком кремния величина энергии прыжка должна была быть равна или даже больше, чем энергия активации проводимости. Следует также отметить, что величина сопротивления и его температурный коэффициент для изучаемых соединений на порядок меньше соответствующих величин в типичных аморфных полупроводниках.

На Рис. 4.2 представлена зависимость проводимости аморфного образца CrSi_2 от температуры. Как видно, величина проводимости вели-

ка для аморфных полупроводников, а изменение проводимости мало. Это указывает на то, что механизм проводимости в композитах Cr-Si отличается от механизма проводимости аморфных полупроводников. Применение стандартной теории проводимости в аморфных полупроводниках позволяет извлечь из температурных зависимостей электропроводности энергии активации, связанные с зонными параметрами полупроводника.

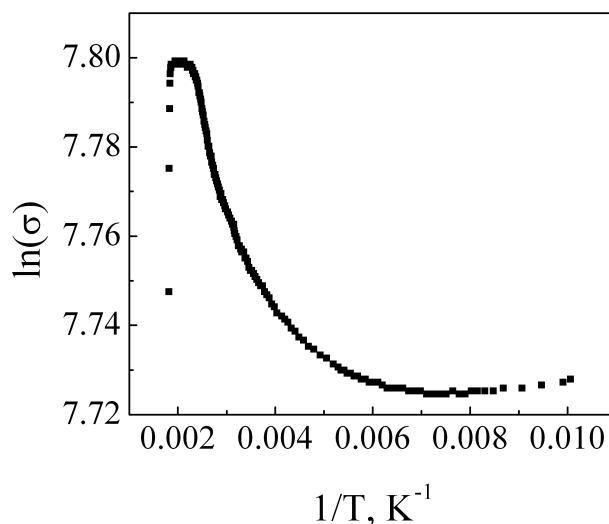


Рис. 4.2: Температурная зависимость удельной проводимости плёнки CrSi₂.

На Рис. 4.3 представлены зависимости энергии активации проводимости для аморфных образцов разных составов. Энергия активации была рассчитана по наклону зависимости $\ln \sigma(1/T)$. Как видно, стандартная обработка приводит к очень маленьким энергиям активации, нетипичным для аморфных полупроводников.

В ходе сопоставления результатов транспортных свойств образцов с известными в литературе, было обнаружено, что проводимость для данных плёнок в аморфной фазе совпадает с характером и близка по величине проводимости некоторых аморфных металлических сплавов и жидких металлов. В таких веществах проводимость определяется не зависимостью концентрации подвижных носителей от температуры, а

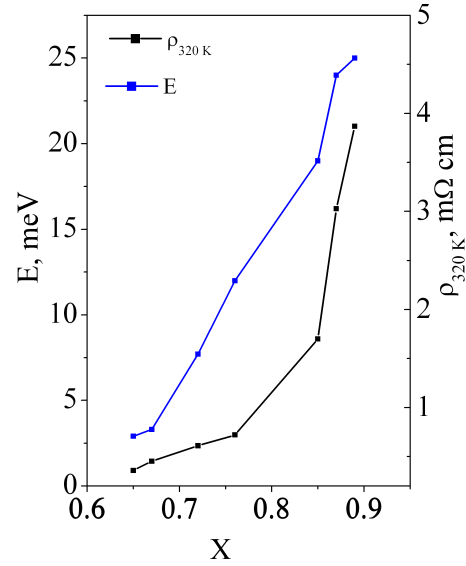


Рис. 4.3: Зависимости энергии активации проводимости и удельного сопротивления от состава образцов $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$.

подвижностью или длиной свободного пробега. Модель для описания проводимости в таких веществах предполагает, что рассматриваемый вырожденный электронный газ рассеивается на центрах, с сечением рассеяния $I(\theta)$, где θ - угол под которым происходит рассеяние. Рассеивающим центром является атом, сместившийся на небольшую величину a_n от положения равновесия. Тогда рассеивающий потенциал будет равен

$$\sum_n (a_n \text{grad } V_n),$$

V_n - потенциал вблизи атома n . В борновском приближении амплитуда рассеяния пропорциональна атомному фактору

$$f(\theta) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int V(r) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})} d^3x,$$

где $q = k' - k$ разница волновых векторов до и после столкновения. Эффективное сечение рассеяния можно записать в виде

$$I(\theta) = |f(\theta)|^2$$

В этом же приближении длина свободного пробега равна:

$$\frac{1}{L} = N \int W(q)(1 - \cos(\theta))I(\theta)2\pi \sin\theta d\theta,$$

где $W(q)$ - структурный фактор. $W(q)$ зависит от структуры ближнего порядка в жидкости или аморфном твердом теле.

В рамках борновского приближения было получено выражение для удельного сопротивления (Фабер и Займан [126]):

$$\rho \sim \int_0^{2k_F} \frac{I(q)W(q)q^3}{4k_F^4} dq. \quad (4.1)$$

Т.к. сечение рассеяния $I(q)$ слабо зависит от температуры, то основной вклад в зависимость удельного сопротивления от температуры дает зависимость структурного фактора $W(q)$. Как видно из выражения (4.1), основной вклад в интегральное значение дают максимальные значения изменения импульса q при рассеянии носителей ($W(q)q^3$). Максимальным значением q является $2k_F$, т.е. случай рассеяния назад. Отсюда следует, что температурная зависимость всего интегрального выражения будет определяться температурной зависимостью интегральной суммы парциальных вкладов структурной функции для значений q близких к $2k_F$.

В качестве примера на Рис. 4.4 показана температурная зависимость структурного фактора жидкого свинца, полученная из эксперимента по рассеянию нейтронов [127]. Из рисунка видно, что если $q = 2k_F$ будет находиться в области, где происходит рост $W(q)$ с температурой, сопротивление будет также расти, а если в области максимума, где происходит падение значений с температурой, то и сопротивление будет уменьшаться с ростом температуры.

Слабое падение сопротивления в аморфных пленках Cr-Si и Mn-Si указывает на то, что $q = 2k_F$ находится в области максимума структурного фактора $W(q)$.

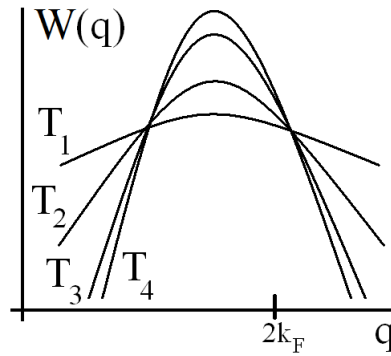


Рис. 4.4: Температурная зависимость структурной функции $W(q)$ для свинца. $T_4 < T_3 < T_2 < T_1$ [127].

Термоэдс металлов описывается выражением

$$S = \left(\frac{\pi^2 k}{3e} \frac{kT}{E_F} \right) \xi, \quad (4.2)$$

где

$$\xi = \left[\frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln E)} \right]_{E=E_F}.$$

Значение ξ , близко к 1 для большинства металлов [128]. В случае металла или вырожденного полупроводника $E_F \gg kT$, поэтому термоэдс должна быть мала. Термоэдс изучаемых образцов в исходном аморфном состоянии составляет ≈ 15 мкВ/К. Эти значения достаточно малы для аморфных полупроводников, но типичных для переходных металлов.

Составы с высоким содержанием кремния

Для составов с высоким содержанием кремния значения удельного сопротивления на порядок выше, чем у стехиометрических образцов, Рис.4.3. Характер температурной зависимости и порядок величины электросопротивления таких образцов приближается к таковым для аморфных полупроводников. Поэтому, в этом случае падение сопротивления с ростом температуры может быть связано как с изменением

структурной функции $W(q)$, так и с механизмами активации проводимости, т.е. перебросом носителей в свободную зону.

С увеличением содержания кремния величина термоэдс немного уменьшается, Рис.4.11, при этом температурная зависимость $S(T)$ ослабевает, Рис.4.12.

4.1.2 Аморфная фаза. Модифицированное состояние.

Аморфное состояние остается стабильным до температуры $T_{so} \approx 420$ К, о чём свидетельствуют данные температурной зависимости удельного сопротивления и термоэдс - прямой и обратный ход совпадают, Рис.4.5 (стадия 1). При нагревании аморфного образца выше T_{so} , начинаются процессы структурной релаксации, приводящие к восстановлению разорванных связей и увеличению упорядоченности в системе. Структурная релаксация связана с перестройкой ближнего порядка в аморфном композите. Начало структурной релаксации не детектируется стандартными методами структурных исследований таких, как рентгеновская дифракция или электронная микроскопия. Релаксация приводит к заметному увеличению сопротивления и небольшому изменению термоэдс. При этом характер температурных зависимостей обоих свойств не меняется, что указывает на неизменность механизма проводимости в ходе этой структурной перестройки. Эволюция электросопротивления и термоэдс для пленок разного состава показана на рисунках 4.5,4.6,4.7,4.8,4.9. Плёнки нагревались до температуры $T > T_{so}$ и затем охлаждались с in-situ измерениями термоэдс и электросопротивления.

Составы, близкие к стехиометрическим

Увеличение сопротивления аморфной фазы по мере отжига, Рис.4.5 (стадии 2-5), Рис.4.6 (стадии 1-3), Рис.4.7 (стадии 1-3), Рис.4.8 (ста-

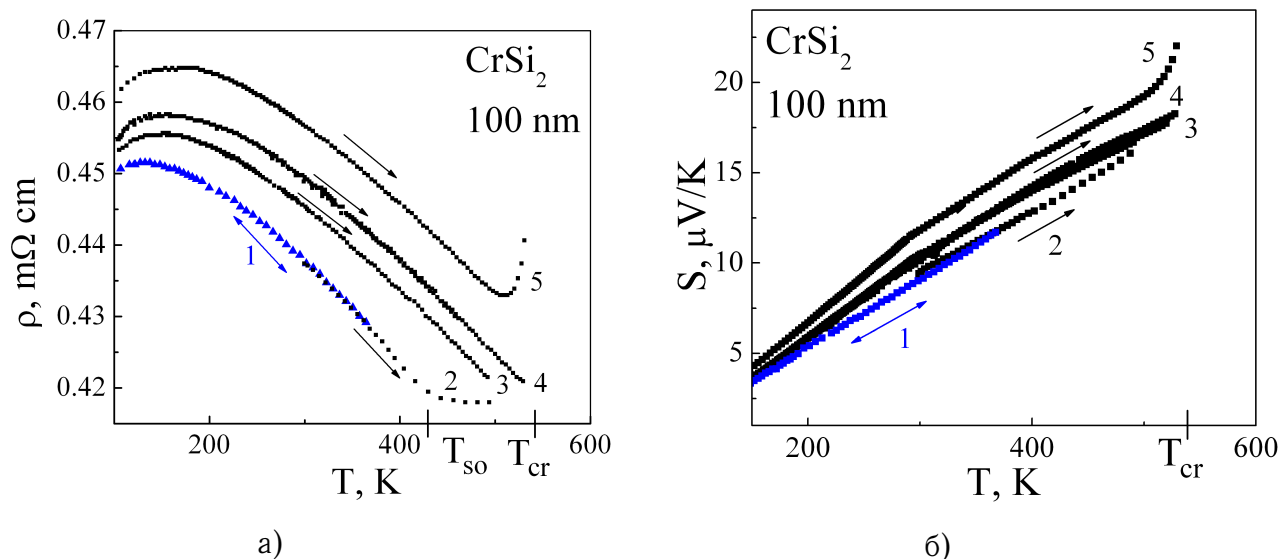


Рис. 4.5: Температурная зависимость удельного сопротивления а) и термоэдс б) 100 нм аморфной пленки CrSi_2 для разных стадий отжига.

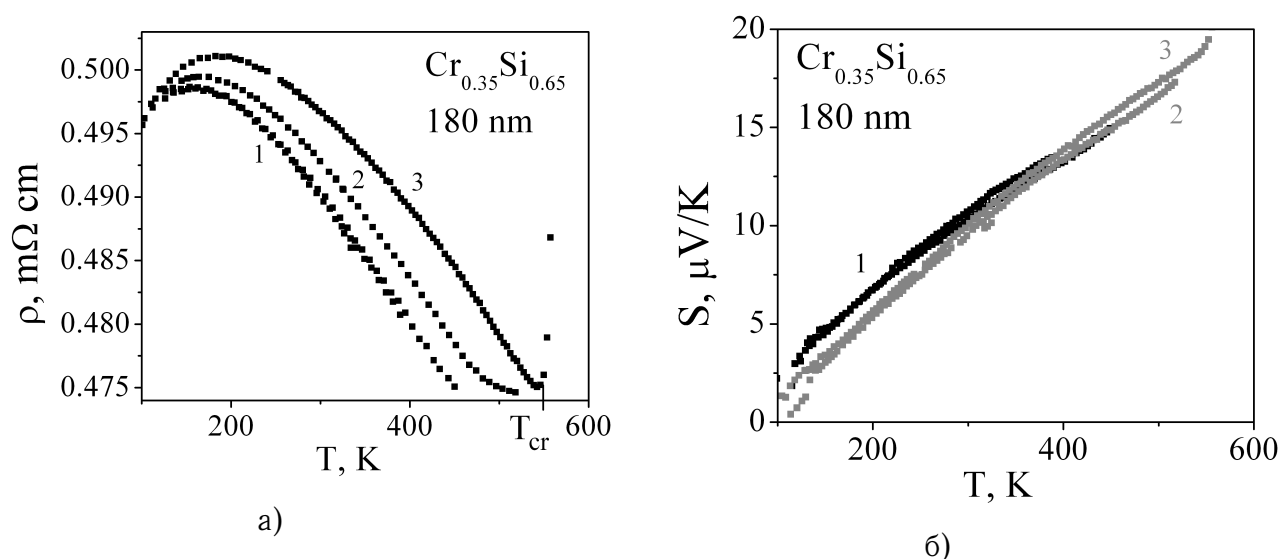


Рис. 4.6: Температурная зависимость удельного сопротивления а) и термоэдс б) 180 нм аморфной пленки $\text{Cr}_{0.35}\text{Si}_{0.65}$ для разных стадий отжига.

дии 1-2), может быть связано с тем, что при уменьшении количества оборванных связей, которые являются источниками дополнительных носителей заряда, происходит уменьшение концентрации носителей, связанных с этими связями, при этом $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ будет уменьшаться. Кроме того, оборванные связи создают в запрещенной зоне дополнительные уровни. В случае структурной релаксации количество

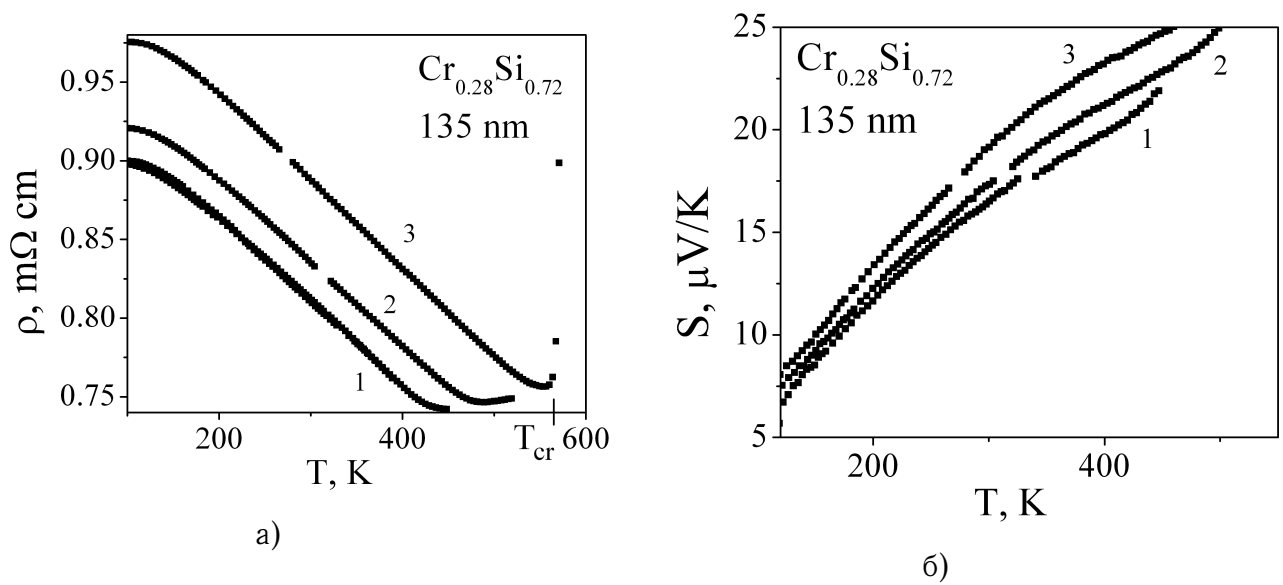


Рис. 4.7: Температурная зависимость удельного сопротивления а) и термоэдс б) 135 нм аморфной пленки $\text{Cr}_{0.28}\text{Si}_{0.72}$ для разных стадий отжига.

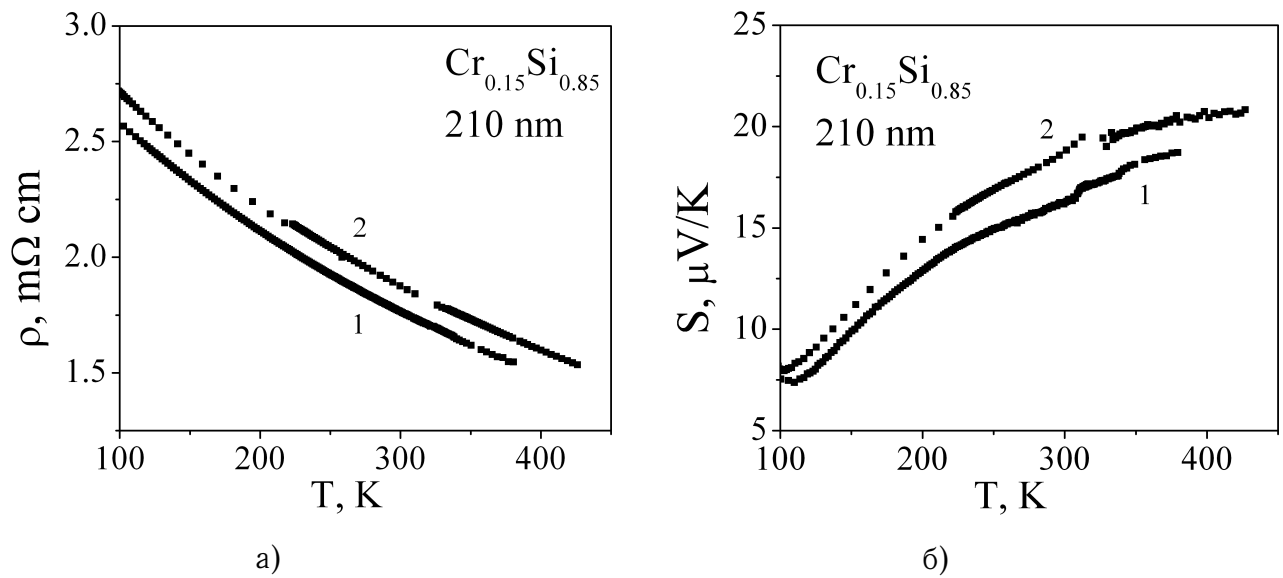


Рис. 4.8: Температурная зависимость удельного сопротивления а) и термоэдс б) 210 нм аморфной пленки $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ для разных стадий отжига.

этих уровней будет уменьшаться, E_F будет смещаться вниз по энергии, а значения k_F будут уменьшаться: $k_F^2 \propto E_F$. Согласно (4.1) удельное сопротивление при этом должно увеличиваться.

В случае, когда пленка остается в аморфном состоянии, в запрещенной зоне будут присутствовать локализованные состояния, образующие хвосты вблизи вершины валентной зоны – акцепторные уровни,

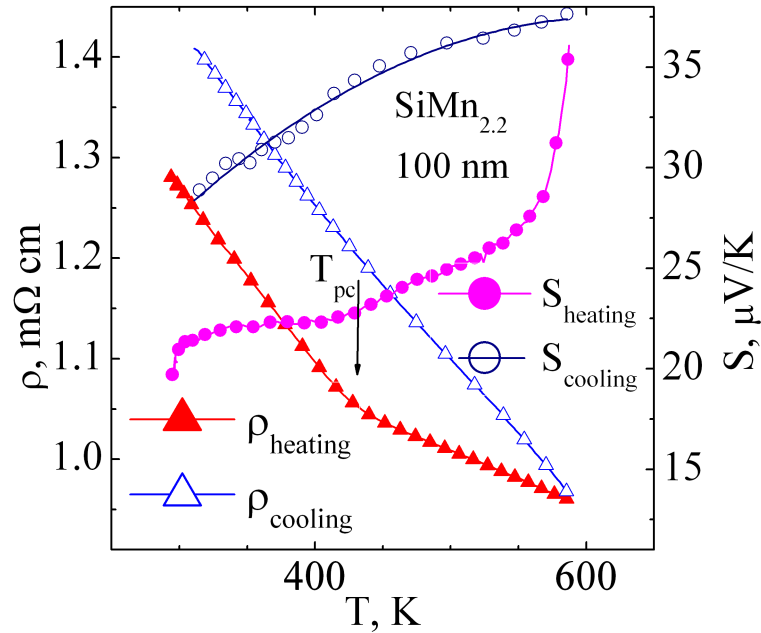


Рис. 4.9: Температурная зависимость удельного сопротивления и термоэдс 100 нм аморфной плёнки $\text{MnSi}_{2.2}$ на разных стадиях отжига.

образованные оборванными связями и дефектами структуры, а также собственные акцепторные уровни E_A полупроводника p -типа, какими являются соединения Cr-Si. В этом случае в запрещенной зоне появится подзона, состоящая из совокупности всех вышеперечисленных уровней. Учитывая небольшую ширину запрещенной зоны соединений Cr-Si, можно предположить, что эта подзона окажется продолжением собственной валентной зоны Cr-Si E_V . Тогда появится новое значение потолка валентной зоны E_{V2} . Если хвосты локализованных состояний достаточно большие, то в энергетической структуре будет существовать некоторая энергия $E_{V'}$, разделяющая локализованные и делокализованные состояния. Локализованные состояния, образующие хвосты плотности состояния, будут иметь минимальную энергию E_b . Далее считаем, что E_{V2} совпадает с E_b .

Хвосты плотности состояния малы в составах близких к стехиометрическим. С ростом содержания избыточного Si они будут увеличи-

ваться, благодаря увеличивающемуся влиянию Si.

Количество уровней, связанных с локализованными состояниями и с акцепторными состояниями оборванных связей в новой подзоне ($E_V - E_{V2}$), будет уменьшаться по мере отжига. В то же время, плотность состояний, связанная с собственными акцепторными уровнями Cr-Si, не будет зависеть от степени отжига. Следовательно, уровень Ферми по мере отжига должен сдвигаться в сторону собственных акцепторных состояний Cr-Si к E_A , Рис.4.10. Значение производной ξ при этом остается практически неизменным, т.к. существенные изменения в кривизне плотности состояния происходят в основном в хвостах и на акцепторных уровнях, а в области выше E_V плотность состояний должна оставаться практически без изменений. При этом термоэдс должна увеличиваться, что и наблюдается экспериментально.

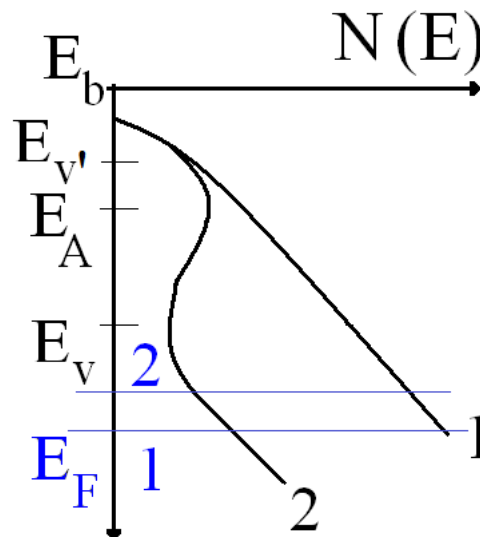


Рис. 4.10: Схема смещения уровня Ферми в аморфном состоянии. Максимум на уровне E_A схематично показывает максимум плотности состояния, обусловленный наличием акцепторных уровней Cr-Si. Уровень $E_{V'}$ разделяет локализованные и де-локализованные состояния.

4.1.3 Влияние состава на транспортные свойства аморфной фазы

В работе изучались плёнки системы $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$ в диапазоне x от 0.11 до 0.35. Стехиометрическим является состав $\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$. Изменение состава плёнок дает возможность изучить, как меняются транспортные свойства аморфного композита с ростом содержания кремния. Наличие избыточного кремния приводит не только к изменениям в параметрах кристаллизации и нуклеации, но и вносит изменения в характер плотности электронных состояний, влияет на уровень заполнения зон и, в конечном итоге, определяет свойства нанокристаллического и поликристаллического состояний.

Плотность состояний

В случае образцов близких к стехиометрическому составу, в области энергий ниже E_V существует подзона, связанная с наличием акцепторных делокализованных состояний. Пока уровень Ферми находится в этой зоне, проводимость будет обусловлена проводимостью по делокализованным состояниям, а электронная система представляет собой аморфный металл.

С увеличением содержания избыточного кремния аморфная фаза постепенно приближается к структуре и свойствам аморфного кремния (аморфного полупроводника). На Рис.4.11 показаны значения удельного сопротивления и термоэдс аморфной фазы плёнок $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ при температуре 350 К. Для составов $x < 0.76$ зависимость удельного сопротивления от температуры обусловлена характером рассеяния носителей на аморфной структуре плёнок, при этом падение сопротивления с температурой связано с изменением структурного фактора (4.2) (см. пред. раздел).

При увеличении содержания кремния в области $x = 0.65 - 0.76$ про-

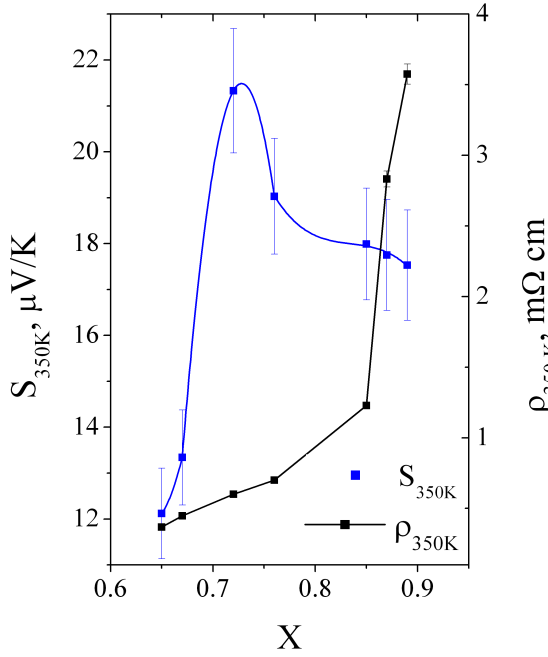


Рис. 4.11: Зависимость удельного сопротивления и термоэдс аморфной фазы плёнок $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ при температуре 350 К.

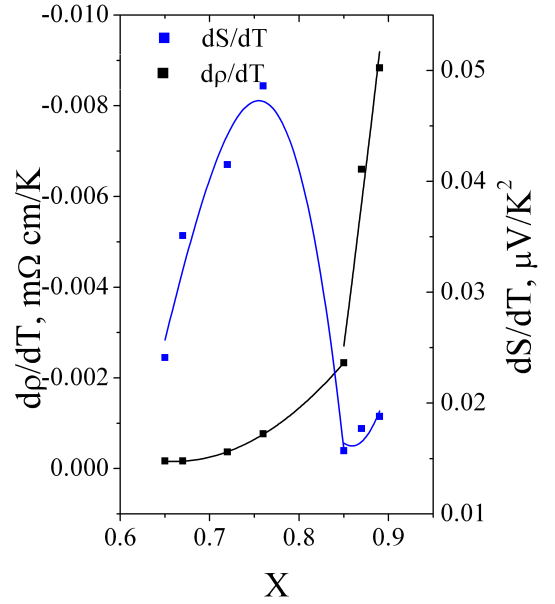


Рис. 4.12: Зависимость производной удельного сопротивления и термоэдс по температуре аморфной фазы плёнок $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ в интервале 320-350 К.

исходит постепенное смещение уровня Ферми к уровню $E_{V'}$, разделяющему локализованные и делокализованные состояния. Сопротивление постепенно увеличивается с ростом x , что связано с увеличением вклада структурной функции в сопротивление (4.1). Термоэдс при этом также будет увеличиваться, поскольку с приближением к энергии $E_{V'}$ производная плотности состояния по энергии $dN(E)/dE$ растёт, а E_F уменьшается (4.2).

В области составов $x > 0.76$ наблюдается резкий рост сопротивления и падение термоэдс, Рис.4.11. Кроме того, в этой области составов значительно вырастает не только значение сопротивления, но и резко усиливается его температурная зависимость. Все это может говорить о том, что в этой области составов уровень Ферми оказывается на уровнях локализованных состояний, т.е. $E_F < E_{V'}$. В этом случае активационные процессы переброса носителей с этих уровней в зону проводимости дают заметный вклад в проводимость. При увеличении

избыточного кремния уровень Ферми должен находиться дальше от E_V , поскольку количество локализованных состояний должно увеличиваться. Сопротивление в таком случае растёт из-за возрастающей энергии активации переброса носителей с локализованных уровней на свободные. Относительно низкое удельное сопротивление указывает на то, что уровень Ферми лежит в области локализованных уровней вблизи вершины валентной зоны.

С ростом x уровень Ферми постепенно оказывается глубже в области локализованных состояний. Размытие функции плотности состояний становится более сильным и значения $dN(E)/dE$ уменьшаются, что приводит к снижению термоэдс. Область составов $x > 0.72$ характеризуется не только уменьшением термоэдс с ростом x , но более слабой зависимостью термоэдс от температуры по сравнению с другими составами, Рис.4.12.

4.2 Транспортные свойства нанокристаллической фазы

В работе, при исследовании аморфных тонких плёнок разного состава установлено, что при температурах выше 550 К начинаются процессы кристаллизации аморфной фазы с образованием нанокристаллов CrSi_2 (MnSi_2) с размерами 10-20 нм. Появление нанокристаллической фазы наблюдается не только методами структурного анализа, но сопровождается резким увеличением термоэдс и удельного сопротивления. Структурный анализ указывает на то, что по мере отжига происходит увеличение количества нанокристаллической фазы. Таким образом, с ростом температуры и/или со временем отжига происходит перераспределение объемных долей аморфной и нанокристаллической фаз.

Нанокристаллические материалы можно рассматривать в качестве многокомпонентных материалов, в которых присутствуют как минимум два компонента: аморфная и нанокристаллическая фаза. В случае существенного отклонения от стехиометрии появится дополнительная фаза избыточного компонента. Необходимо также учитывать межфазный слой, который может существенно отличаться по свойствам от двух других, например, из-за наличия механических напряжений. Часто необходимо брать во внимание взаимодействие фаз между собой, а если фазы имеют размеры на уровне нескольких нанометров, то существенными становятся размерные эффекты.

Для описания процессов кристаллизации аморфных веществ существует ряд теорий, описывающих процессы образования и роста кристаллических зародышей; процессы, связанные с перераспределением аморфной и нанокристаллической фазы. Существуют теоретические модели, связывающие транспортные свойства с конкретным состоянием вещества. Однако эти теории, как правило, носят эмпирический

характер и имеют узкую область применения. При описании характеристик многофазных систем вводят некоторые эффективные параметры, учитывающие свойства каждой фазы. При этом вводится понятие нового эффективного материала, который является однородным. Впервые такой подход был описан Максвеллом в 1873 году [129].

Самыми простыми теоретическими моделями являются модели двухфазной среды, в которых чередуются слои разных фаз. Было показано, что для данной конфигурации фаз справедливо следующее выражение для проводимости [130]:

$$\sigma_{eff} = (1 - x)\sigma_1 + x\sigma_2.$$

Еще одна простая двухфазная модель - модель Максвелла. В этой модели предполагается наличие некоторой матрицы с включениями другой фазы, расположенными на значительном расстоянии друг от друга [131]. Взаимодействие фаз в такой модели отсутствует. Проводимость такой двухфазной системы описывается выражением:

$$\frac{\sigma_{eff}}{\sigma_1} = 1 + \frac{3(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} - 1)x}{(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} + 2) - (\frac{\sigma_2}{\sigma_1} - 1)x}.$$

Более сложной двухфазной моделью является модель эффективной среды (модель Бруггемана), в которой компоненты расположены хаотично, при этом матрицу уже выделить нельзя [132]. Эффективная проводимость в случае сферических частиц в этой модели дается выражением

$$(1 - x)\frac{\sigma_1 - \sigma_{eff}}{\sigma_1 + 2\sigma_{eff}} + x\frac{\sigma_2 - \sigma_{eff}}{\sigma_2 + 2\sigma_{eff}} = 0.$$

Еще более сложной является модель, в которой трехфазная среда представлена в виде сфер, заключенных друг в друга и находящихся в бесконечной и однородной матрице (модель Фридмана) [133, 134]. Наноккомпозиты, исследуемые в данной работе, на начальных стадиях

кристаллизации представляют собой нанокристаллические зерна, окруженные интерфейсным слоем, и находящиеся в аморфной матрице. Эта система близка к системам, описываемым моделью Фридмана.

В случае реальных смесей, речь редко идет о двухфазных системах. Как правило, это связано с неизбежным образованием третьей фазы, которая является переходным слоем между первыми двумя, или наличием загрязнений. Описание таких систем производят либо чисто эмпирическими соотношениями, либо используются комбинаций простых моделей [135, 136].

Ни одна из предлагаемых моделей не может точно описать поведение многофазной системы, поскольку сложно установить закон перераспределения объемных долей различных компонентов. Кроме того, такие модели могут работать только, когда объемная доля одной фазы намного больше остальных. Эмпирический подход часто тоже имеет ограниченную ценность: при большом числе свободных параметров можно описать поведение практически любой системы, однако при этом теряется физический смысл этих параметров. Поэтому при построении эмпирических моделей количество параметров должно быть минимальным, и они должны иметь хорошо определённый физический смысл.

При изучении нанокристаллических материалов надо иметь в виду, что межкристаллитные границы могут содержать значительную долю материала образца и должны рассматриваться как самостоятельная фаза.

4.2.1 Транспортные свойства силицидов хрома и марганца на начальной стадии кристаллизации

Как было показано ранее, при температуре $T_{CR} \approx 550$ К происходят процессы зарождения нанокристаллитов, одновременно во всем объё-

ме аморфной плёнки. При этом происходит резкий скачок термоэдс и удельного сопротивления, Рис.3.8. Появление новой фазы в аморфной матрице приводит к появлению дополнительных границ раздела этих фаз (интерфейсов) и появлению дополнительных механизмов рассеяния носителей заряда. Резкий рост термоэдс обусловлен именно наличием нового типа рассеяния. Подобный механизм наблюдался в плёнках других соединений [137].

Появление нанокристаллической (НК) фазы в аморфной матрице приводит к увеличению сопротивления из-за электрической изоляции нанокристаллитов. Данное предположение строится исходя из результатов *in – situ* измерения удельного сопротивления и термоэдс на различных стадиях кристаллизации, Рис.3.15, а также его сопоставления с результатами изотермического отжига, Рис.3.16 для образцов с высоким содержанием кремния. Эти же эффекты, хотя и менее ярко выраженные, наблюдаются и для образцов стехиометрического состава, Рис.3.18 (см.пред.главу).

Составы с высоким содержанием кремния

Анализ температурной зависимости сопротивления образцов в нанокристаллическом состоянии для разных составов показывает, что для составов Cr-Si с избытком кремния хорошо проявляется электрическая изоляция нанокристаллической фазы (4.3), т.к. наклоны кривых до и после кристаллизации совпадают, Рис.4.13. Это означает, что транспортные свойства композитов на этой стадии кристаллизации определяются рассеянием носителей заряда аморфной матрицы на границах нанокристаллов.

$$\ln(\rho_{mes}) = \ln(\rho_{eff}) + \ln\left(\frac{A_{film}}{A_{eff}}\right) \quad (4.3)$$

Резкий скачок термоэдс на температурной зависимости при

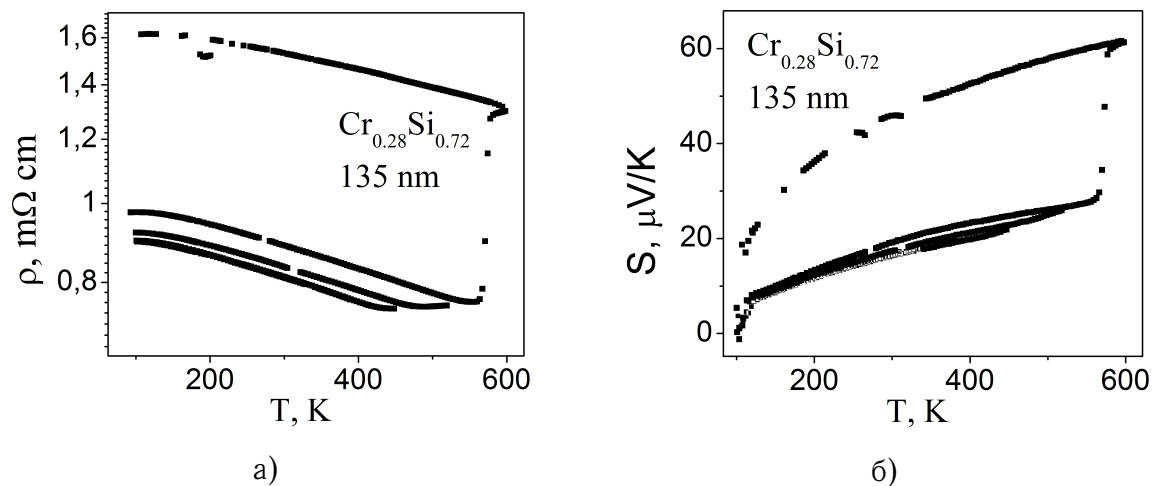


Рис. 4.13: Температурные зависимости удельного сопротивления (ρ) а) и термоэдс б) тонкой 135 нм плёнки $\text{Cr}_{0.28}\text{Si}_{0.72}$ в самом начале кристаллизационных процессов.

$T \approx 550$ К связан с резким увеличением количества нанокристаллитов в аморфной матрице и появлением рассеивающих центров нового типа, т.е. рассеяния носителей заряда на границах. Данное рассеяние создаёт дополнительный вклад S_{int} в общую термоэдс образца.

Появление нанокристаллитов не происходит мгновенно, ему предшествует некоторый инкубационный период, когда в структуре начинают зарождаться центры кристаллизации. Время инкубации экспоненциально зависит от температуры. И, как было установлено, начало инкубационной стадии начинается уже при 500 К, Рис.3.13, а при 550 К время инкубации существенно сокращается, что приводит к резкому скачку $\rho(T)$ и $S(T)$.

Сопоставляя термоэдс и сопротивления от времени изотермического отжига, Рис.3.13 и Рис.3.16, можно сделать вывод о том, что рост термоэдс, связанный с ростом величины S_{int} , благодаря увеличению доли НК фазы, происходит только до определенного соотношения объемных долей аморфной и НК фазы. Дальнейшее увеличение объёмной доли НК фазы будет вызывать рост сопротивления, но не термоэдс. Термоэдс в нанокристаллическом состоянии можно описать путем учёта трех составляющих: термоэдс аморфной фазы S_A ; термоэдс S_{cs} кристалли-

ческой фазы CrSi_2 и термоэдс за счет рассеяния на границах НК фазы S_{int} .

$$S = \frac{\frac{S_A}{\rho_A} + \frac{S_{cs}}{\rho_{cs} + \rho_{a \rightarrow n}}}{1/\rho_A + 1/(\rho_{cs} + \rho_{a \rightarrow n})} + S_{int}, \quad (4.4)$$

где $\rho_{a \rightarrow n}$ - эффективное сопротивление, характеризующее изоляцию одной фазы в другой.

Как видно из выражения (4.4), изоляция НК фазы (большое значение $\rho_{a \rightarrow n}$) приводит к тому, что слагаемое, связанное с S_{cs} окажется мало и не даст вклад в полную термоэдс:

$$S = \frac{\frac{S_A}{\rho_A}}{1/\rho_A} + S_{int} = S_A + S_{int}.$$

Составы, близкие к стехиометрии

В отличие от составов с избытком Si, для образцов с низким содержанием кремния на начальных стадиях кристаллизации не наблюдается параллельного смещения зависимостей $\rho(T)$, Рис.4.14,4.15,4.16. Практически сразу после начала кристаллизации происходит смена типа зависимости $\rho(T)$, Рис.4.17.

Термоэдс этих композитов сравнительно велика и имеет температурную зависимость характерную для сильнолегированных полупроводников. Наличие максимума определяется появлением собственной проводимости, Рис.4.14.

Для составов, близких к стехиометрическому, резкие скачки $\rho(T)$ и $S(T)$ обусловлены изоляцией НК фазы, как и в случае композитов с избытком кремния. На Рис.4.17 представлены температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс на ранних стадиях кристаллизации для образца стехиометрического состава.

Эффект изоляции НК фазы для образцов с малым избытком Si менее выражен, чем для образцов с сильным отклонением от стехиомет-

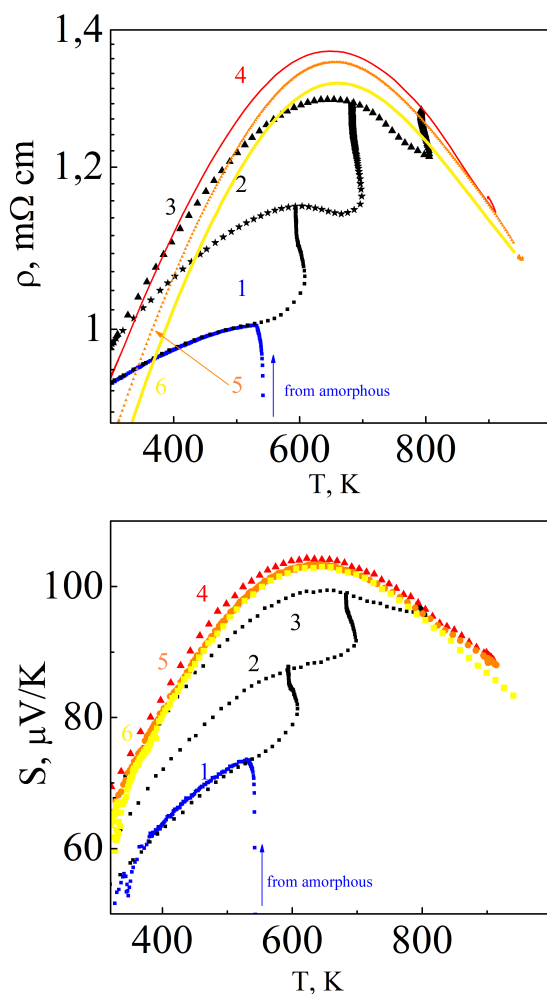


Рис. 4.14: Зависимость удельного сопротивления и термоэдс от температуры на разных стадиях отжига плёнки CrSi_2 .

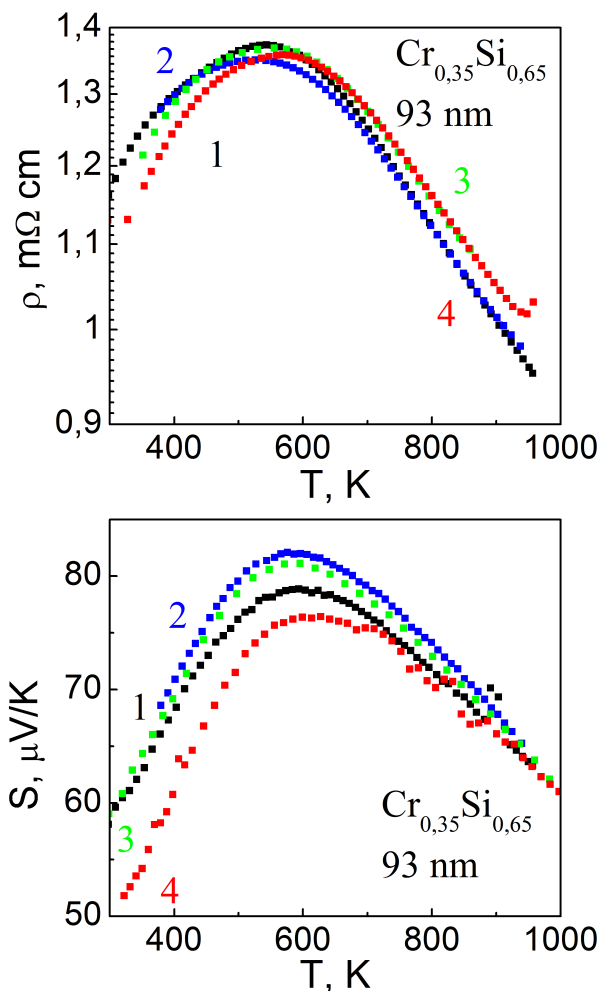


Рис. 4.15: Зависимость удельного сопротивления и термоэдс от температуры на разных стадиях отжига плёнки $\text{Cr}_{0.35}\text{Si}_{0.65}$.

рии в сторону Si. Поэтому уже при 300 K температурная зависимость удельного сопротивления будет обусловлена участием в проводимости нанокристаллической фазы CrSi_2 . Поскольку CrSi_2 является сильно-вырожденным полупроводником, сопротивление с ростом температуры растёт.

Температурная зависимость термоэдс образцов, близких к стехиометрическому составу, на ранних стадиях кристаллизации представлена на Рис.4.17.

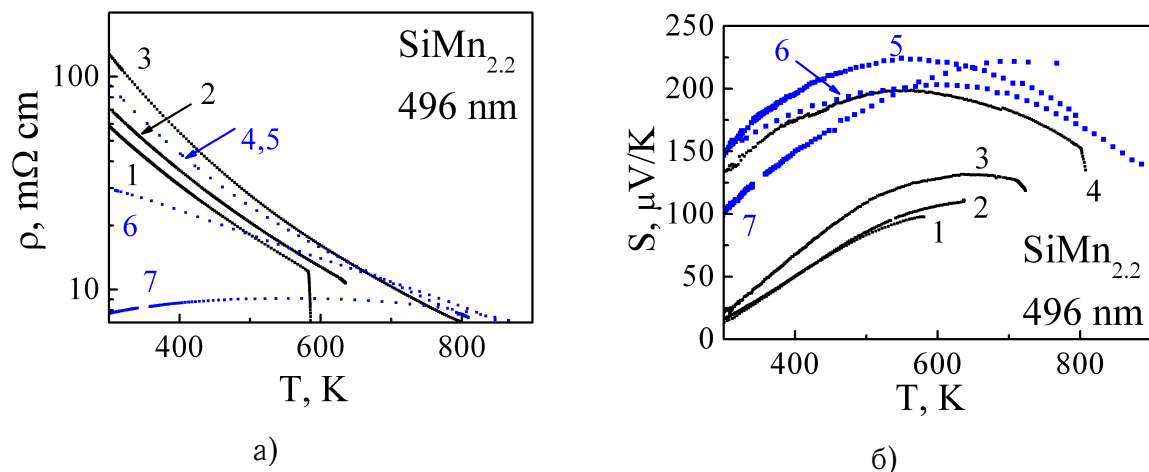


Рис. 4.16: Зависимость а) удельного сопротивления и б) термоэдс от температуры на разных стадиях отжига плёнки $\text{MnSi}_{2.2}$.

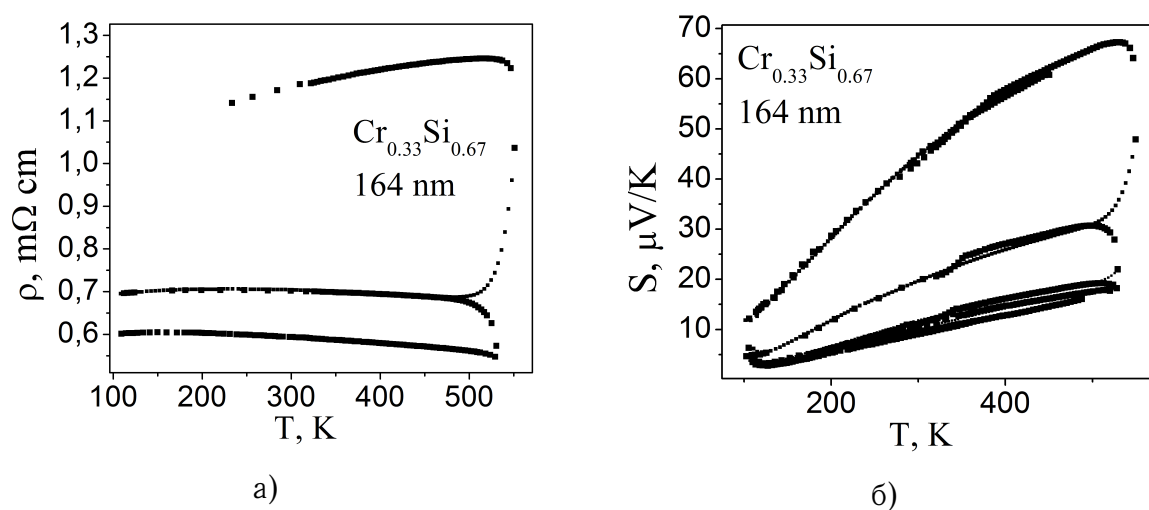


Рис. 4.17: Температурные зависимости удельного сопротивления (ρ) а) и термоэдс б) тонкой 135 нм пленки CrSi_2 в самом начале кристаллизационных процессов.

4.2.2 Перколяция

Процесс кристаллизации и заполнения всего объёма плёнки нанокристаллитами можно рассматривать в рамках теории перколяции. В данной теории выделяется сетка с непроводящими ($R = \infty$) ячейками одного типа ($x=1$), которая постепенно заполняется ячейками другого типа (проводящими $R=0$). Процесс заполнения является случайным и изотропным по всей сетке. В ходе заполнения сетки, образуется и растёт фрактальная структура определённой размерности. При достиже-

нии определённого соотношения количества ячеек $x = x_c$, происходит образование кластера, который соединяет своими концами две противоположные грани объёма. Для данной задачи это означает, что образовался проводящий канал, и сопротивление системы стало отличным от бесконечности. Далее происходит разрастание кластера и появление новых проводящих путей. В первом приближении сопротивление данной системы для $x > x_c$ будет иметь вид:

$$R \propto (x - x_c)^{-b},$$

где b - параметр, определяющийся размерностью пространства [138].

В данной работе можно задать сетку с ячейкой, которая равна среднему размеру кристаллитов, т.е. около 15 нм. Появление очередного нанокристалла в аморфной матрице означает появление в данной ячейке заполненного состояния. Поскольку аморфное состояние более проводящее, чем НК см. Рис.3.8, это означает появление непроводящей фрактальной системы в проводящей матрице. Таким образом, в ходе кристаллизации сетка аморфной матрицы будет заполняться кристаллитами с высоким сопротивлением. Зависимость сопротивления плёнки от времени можно представить как зависимость сопротивления от заполненности аморфной сетки. Сопротивление системы, при этом, будет также расти из-за рассеяния носителей на нанонеоднородностях. При $x = x_c$ с образованием перколяционного кластера ничего не должно произойти, т.к. образованный НК кластер имеет сопротивление выше, чем исходная матрица. Далее кристаллическая фаза будет разрастаться, проводящая аморфная матрица будет уменьшаться, что привело бы к увеличению сопротивления.

Нанокристаллическое состояние с высоким содержанием Si

Как было показано в предыдущих главах, на температурных и временных зависимостях удельного сопротивления и термоэдс, хорошо наблюдается момент резкого изменения параметров при температуре около 950 К, Рис.3.8. При этом амплитуда этих изменений возрастает с ростом содержания Si. То же самое явление можно наблюдать при изотермическом отжиге, Рис.3.16. Кроме того, во время многоэтапного отжига наклоны кривых сопротивления на определенной стадии меняются и $\rho(T)$ меняет свой характер, Рис.3.15. Если рассмотреть зависимость сопротивления от времени, Рис.3.16, не как временную зависимость, а как зависимость ρ от содержания НК фазы, можно сделать вывод, что при определённом ее количестве в аморфной матрице возникнут проводящие кристаллические каналы.

В рамках теории эффективной среды зависимость сопротивления двухкомпонентного композита является монотонной функцией состава. Немонотонная зависимость сопротивления от содержания НК фазы (или от времени изотермического отжига), наблюдаемая в Cr-Si композитах связана с тем, что в НК материалах границы представляют собой самостоятельную фазу. Таким образом, частично-кристаллизованные пленки представляют собой системы, состоящие, как минимум, из трех фаз: аморфная матрица, НК фаза и материал, заключенный в границах. Зависимость сопротивления от содержания НК фазы указывает на то, что границы обладают изолирующими свойствами. Подробное обсуждение этого вопроса в применении к температурным зависимостям сопротивления было дано в главе 3. Механизм изоляции достаточно очевиден для нестехиометрических композитов с избытком Si: при кристаллизации происходит вытеснение избыточного кремния на границы нанокристаллов, где он образует изолирующую оболочку. В процессе заполнения объёма плёнки НК зёрнами расстояние меж-

ду ними уменьшается, и в определённый момент количество НК фазы станет таким, что расстояние между зёрнами будет достаточным для туннелирования. При ещё большем количестве НК фазы произойдет непосредственный контакт кристаллитов, и возникнет проводящий кристаллический кластер. Его появление отмечается падением сопротивления на температурных и временных зависимостях, Рис.3.8, 3.16 и значительным ростом термоэдс. Рост термоэдс также связан с включением в проводимость кристаллической фазы, В этом случае можно положить $\rho_{a \rightarrow n} = 0$, тогда выражение (4.4) преобразуется в

$$S = \frac{\frac{S_A}{\rho_A} + \frac{S_{cs}}{\rho_{cs}}}{1/\rho_A + 1/\rho_{cs}} + S_{int},$$

что даст дополнительный вклад в полную термоэдс. С образованием перколяционного кластера связано также изменение характера температурных зависимостей сопротивления, Рис.3.15. На стадиях отжига 5 и 6 происходит изменение наклона и появляется максимум. Такая зависимость характерна для сильнолегированных полупроводников, в частности для CrSi_2 .

В дальнейшем, при ещё более высоких температурах отжига, свойства плёнок зависят от состава исходной аморфной фазы. Для плёнок с большим избытком кремния наклон кривой сопротивления будет постепенно увеличиваться с температурой отжига и, в конце концов, станет сравним с температурным наклоном сопротивления для чистого кремния, с энергией активации ~ 1 эВ, Рис.4.19. Это связано с кристаллизацией и перераспределением кремния при высоких температурах отжига.

Составы, близкие к стехиометрическим

Для плёнок с составами, близкими к стехиометрии или с небольшим избытком кремния, наблюдаются такие же закономерности, однако не

столь явно выраженные. Явление изоляции НК фазы при длительном отжиге при одной температуре наблюдать достаточно сложно, т.к. процессы, связанные с образованием НК фазы и появлением перколяционного кластера экспоненциально, зависят от температуры. При высоких температурах отжига изолирующее действие НК границ не проявляется из-за малости соответствующих потенциальных барьеров для стехиометрических композитов. При низких температурах отжига времена кристаллизации становятся слишком большими. Однако эффекты изоляции НК фазы можно наблюдать, если производить многоэтапный отжиг пленок таких составов. Каждый этап отжига представляет собой нагрев образца до определенной температуры, выдержку при этой температуре и охлаждение. Затем максимальная температура повышается, и образец снова выдерживается при этой температуре некоторое время, а затем охлаждается. В ходе каждого цикла, на всех его этапах, производится измерение температурных и временных зависимостей сопротивления и термоэдс. На полученных зависимостях, например при охлаждении, выбирается определённая температура, и фиксируются значения параметров при этой температуре на разных этапах.

На Рис.4.18 показаны зависимости удельного сопротивления и термоэдс пленки CrSi_2 на различных этапах отжига при температурах 320 К и 590 К. Как видно из рисунка, при температуре 320 К происходит немонотонное изменение сопротивления. Первый резкий участок кривой соответствует переходу из аморфного состояния в смешанное. В аморфной фазе начинают появляться нанокристаллы, и возникает дополнительный механизм рассеяния, который приводит резкому росту сопротивления и термоэдс. Дальнейший рост сопротивления и термоэдс обусловлен увеличением объёмной доли НК фазы. На этапе 5 во время отжига происходит образование перколяционного кластера, что

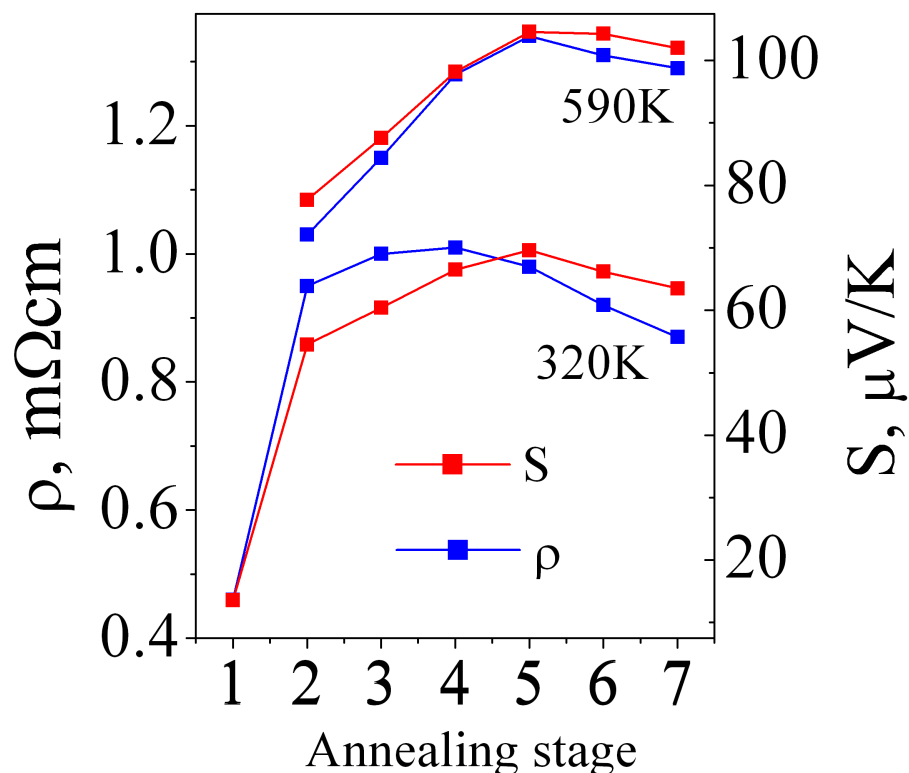


Рис. 4.18: Зависимость удельного сопротивления и термоэдс на разных стадиях отжига плёнки на основе CrSi_2 , зафиксированных при двух температурах.

приводит к уменьшению сопротивления. Кроме того, при образовании кластера увеличивается термоэдс за счет дополнительного вклада НК кластера. Этот вклад связан с тем, что проводимость осуществляется и по кристаллической фазе. На дальнейших этапах отжига происходит разрастание кластера и количества проводящих путей, что приводит к постепенному увеличению проводимости по новым каналам кластера.

Точки, снятые при температуре 590 К, показывают, что термоэдс и удельное сопротивление сначала растут, а затем одновременно падают. Одновременное падение может быть связано с наступлением собственной проводимости. Таким образом, по мере роста кластера начиная с этапа 5, влияние НК CrSi_2 будет усиливаться, поскольку будет уменьшаться объём аморфной фазы.

Для плёнок состава MnSi_2 наблюдаются точно такие же законо-

мерности, как в случае системы Cr-Si с низким содержанием кремния Рис.4.16.

4.2.3 Поликристаллизация

Процесс появления перколяционного кластера включает в проводимость НК фазу. С ростом температуры отжига количество проводящих каналов увеличивается, а значит, уменьшается число межфазных границ и число частиц с наноразмерами. Это приводит к тому, что термоэдс на определенной стадии отжига начинает падать. Например, для образцов с высоким содержанием кремния Рис.3.16, падение термоэдс совпадает с выходом удельного сопротивления на постоянное значение, близкое к удельному сопротивлению поликристаллического образца. Момент (стадия отжига) начала уменьшения термоэдс приблизительно совпадает с температурой отжига, при которой начинается рост кристаллитов НК фазы, и система, таким образом, переходит в обычное поликристаллическое состояние. Из-за уменьшения числа границ и роста размеров кристаллитов доминирующим механизмом рассеяния становится рассеяние внутри кристаллитов, на дефектах структуры и фононах. Сопротивление уменьшается. Термоэдс в поликристаллическом состоянии также становится меньше, чем в нанокристаллическом, поскольку уменьшается вклад селективного рассеяния на границах S_{int} . В поликристаллическом состоянии выражение (4.4) примет вид:

$$S = \frac{\frac{S_{cs}}{\rho_{cs}}}{1/\rho_{cs}} = S_{cs}$$

Для образцов с избытком кремния в поликристаллическом состоянии, появится дополнительное слагаемое, связанное с кристаллическим кремнием

$$S = \frac{\frac{S_{Si}}{\rho_{Si}} + \frac{S_{cs}}{\rho_{cs}}}{1/\rho_{Si} + 1/\rho_{cs}}$$

Для стехиометрических образцов после длительного отжига при высокой температуре, Рис.4.18, значения удельного сопротивления и термоэдс при 320 К равны 0,87 мОм·см и 64 мкВ/К, соответственно и приближаются к соответствующим значениям поликристаллического материала [139].

4.2.4 Энергия активации

Общие свойства, характерные для образцов всех составов, такие как перколяция, изоляция НК фазы, механизмы кристаллизации, были описаны в предыдущих разделах. Транспортные свойства зависят как от структурного состояния композитов, так и от их первоначального химического состава. В НК состоянии электропроводность пленок при высоких температурах определяется собственной проводимостью кристаллической фазы, и в первом приближении следует экспоненциальному закону:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_{ac}}{2k_B T}\right),$$

где E_{ac} - энергия активации. В классических полупроводниках энергия активации равна ширине запрещенной зоны. В случае многофазных композитов, таких как наши НК пленки - это некоторая эффективная величина.

Энергии активации проводимости определены по наклону зависимостей $\ln \sigma(1/T)$ в пределе высоких температур (~ 1000 К).

$$\ln \sigma \propto \frac{E_{ac}}{2k} \frac{1}{T}$$

Зависимость определённых таким образом энергий активации от состава пленок представлена на Рис.4.19

Для образцов, близких к стехиометрическому составу, энергия активации имеет порядок ширины запрещенной зоны CrSi_2 . С увеличением содержания избыточного кремния, энергия активации растёт и

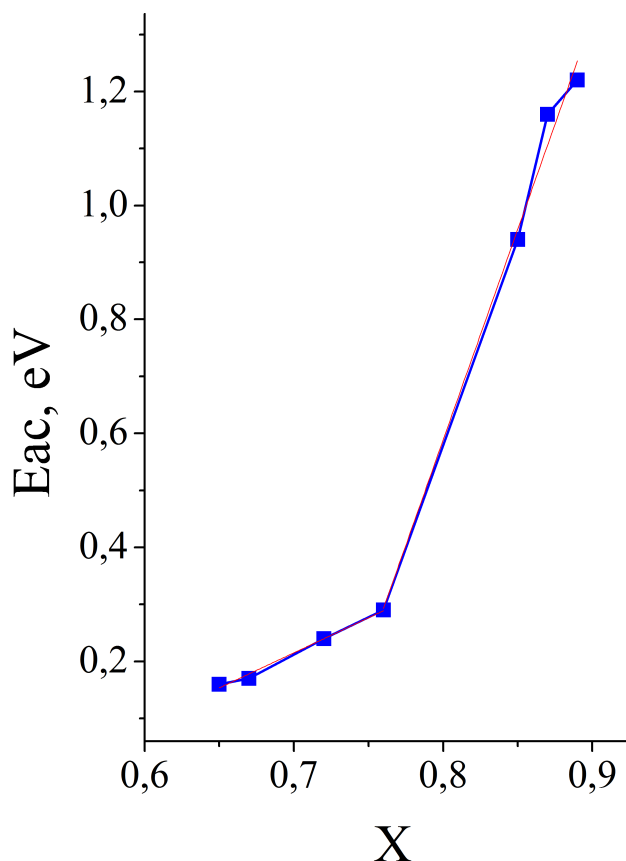


Рис. 4.19: Энергии активации проводимости плёнок на основе $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$.

достигает значений ~ 1.2 эВ, что близко к значениям ширины запрещенной зоны чистого кремния.

На зависимости $E_{ac}(x)$, Рис. 4.19 можно выделить два линейных участка: 1) $x < 0.76$ 2) $x > 0.76$. Первый соответствует низкому содержанию кремния и зависимость E_{ac} от x можно представить в виде:

$$E_{ac} = 1.23x - 0.65.$$

Второй участок с высоким содержанием Si можно представить в виде функции

$$E_{ac} = 7.39x - 5.32.$$

4.2.5 Селективное рассеяние и размерные эффекты

Селективное рассеяние - это рассеяние, амплитуда которого сильно зависит от энергии носителей заряда.

Резкий скачок термоэдс и удельного сопротивления на их температурных зависимостях при $T \approx 550$ К наблюдается для образцов всех составов. Сопоставление данных о температурных зависимостях S и ρ со структурными данными указывает на то, что эти скачки связаны с появлением нанокристаллической фазы в аморфной матрице. Нанокристаллическая фаза представляет собой полупроводниковое соединение CrSi_2 с $E_g = 0.29$ эВ. Аморфная фаза в случае стехиометрических составов по свойствам близка к аморфным металлам, а при большом избытке Si – к полупроводникам. На границе нанокристалл-аморфная фаза за счет разницы зонных параметров может возникать потенциальный барьер.

Кроме того, в композитах с избытком Si, в процессе кристаллизации будет происходить вытеснение избыточного кремния за пределы нанокристалла. В этом случае на границе образуется структура нанокристалл-кремний-аморфная фаза. Ширина запрещенной зоны кремния $E_g = 1.12$ эВ, что значительно больше, чем у соединений Cr-Si, что должно приводить к образованию более высоких потенциальных барьеров. Амплитуда рассеяния носителей на таких энергетических барьерах сильно зависит от соотношения высоты барьера и энергии носителя. Экспериментальные работы и теоретические расчеты показали, что наибольший вклад в термоэдс от селективного рассеяния носителей на потенциальных барьерах возникает, когда высота этого барьера близка к средней энергии носителей [137, 140, 141].

Как было показано выше, на начальных стадиях кристаллизации композиты представляют собой изолированную НК фазу в аморфной матрице. Проводимость осуществляется носителями аморфной матри-

цы, которые рассеиваются на потенциальных барьерах на границах нанокристалл–аморфная матрица. В рамках этой модели, скачок транспортных свойств в начале кристаллизации связан с появлением этого механизма рассеяния, а его вклад в термоэдс (S_{int}) может быть определен экспериментально по величине скачка. На Рис.4.20 представлена зависимость S_{int} в суммарную термоэдс для плёнок Cr-Si в самом начале кристаллизации в зависимости от состава. Вклад S_{int} проявляется в виде резкого скачка термоэдс на температурной зависимости. Значение S_{int} не зависит от количества НК фазы, т.е. от числа интерфейсов, Рис.3.16.

Значения S_{int} уменьшаются при увеличении содержания Si, что, в соответствии с упомянутыми выше работами, связано с увеличением высоты потенциальных барьеров на границах между аморфной и НК фазой.

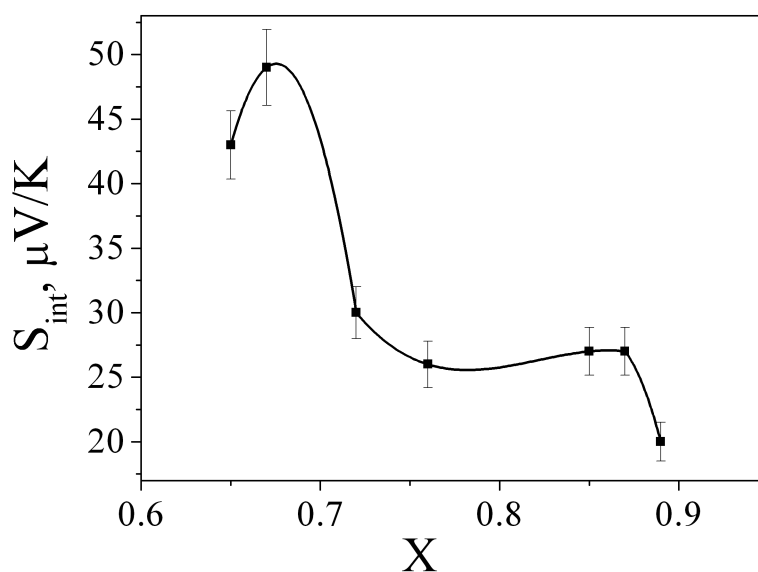


Рис. 4.20: Зависимость вклада S_{int} в суммарную термоэдс в начале кристаллизации для плёнок $Cr_{1-x}Si_x$.

Размерные эффекты в нанокристаллическом состоянии

Влияние размерных эффектов на транспортные свойства вещества можно ожидать в том случае, если характерный размер структурной единицы материала соизмерим с длиной волны де Бройля носителей заряда. Структурной единицей в тонких пленках Cr-Si являются нанокристаллиты стехиометрического соединения CrSi_2 со средними размерами 15 нм, и толщина пленок, которая находилась в диапазоне от 21 до 500 нм. Для оценки длины волны де Бройля воспользуемся результатами расчётов зонной структуры CrSi_2 [142]. Кристалл CrSi_2 имеет гексагональную структуру. Максимум валентной зоны расположен в точке L зоны Бриллюэна. Данная точка располагается в середине ребра каждого шестиугольника [142]. На каждую ячейку-зону приходится 3 L - точки. Это означает, что эффективная масса плотности состояния, приведённая в литературе [143], получена для трех эллипсоидов в точках L. Поскольку таких точек 3, то необходимо общую концентрацию носителей разделить на количество таких точек для нахождения концентрации, связанной с одним эллипсоидом.

$$n_1 = n/3$$

Поскольку $n \sim m^{*3/2}$, эффективную массу носителей в расчёте на один эллипсоид можно выразить

$$m_1 = m_1^* \left(\frac{m^{*3/2}}{3} \right)^{2/3}. \quad (4.5)$$

Для данного материала эффективная масса дырок $m_h^* = 3.2m_0$. Учитывая (4.5), можно найти m_{h1}^* .

Длина волны де Бройля находится из соотношения

$$\lambda = \frac{2h}{mV^2} \quad (4.6)$$

Приравнивая среднюю тепловую и среднюю кинетическую энергию носителей, можно найти среднюю тепловую скорость дырок, а затем,

используя выражение (4.6) найти λ .

$$\frac{3}{2}kT = mV^2/2.$$

После вычислений получается, что $\lambda = 5$ нм. Это означает, что размер нанокристаллитов соизмерим с размером длины волны де Бройля дырок. Из этого можно сделать вывод о том, что нанокристаллы, изолированные внутри аморфной матрицы, представляют собой, с точки зрения электронного транспорта, точечные объекты.

С другой стороны, толщины большинства пленок значительно превосходят оценку длины волны де Бройля, поэтому эти пленки являются 3-х мерными объемными системами. Для экспериментальной проверки этого предположения в работе были исследованы температурные зависимости термоэдс и удельного сопротивления для плёнок идентичного состава $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$, осажденных на одинаковые подложки Si/SiO₂. Были измерены свойства пленок с толщинами 21 нм, 41 нм, 100 нм, 208 нм. Результаты этих измерений показаны на Рис.4.21 и Рис.4.22. Как видно, для плёнок с толщинами больше 41 нм никаких различий в температурных зависимостях не наблюдается. Для плёнки 21 нм характер температурных ходов сохраняется, а значения проводимости и термоэдс становятся меньше. Данное отличие может быть связано с размерными эффектами. Этот результат дает экспериментальную оценку длины волны де Бройля в ~ 10 нм, что достаточно хорошо согласуется с теоретической оценкой. Кроме того он подтверждает, что пленки с толщиной более 40 нм являются 3-х мерными системами.

Из этих результатов также следует, что не наблюдается влияния взаимодействия пленки с подложкой на температуру кристаллизации аморфных Cr-Si композитов.

4.3 Влияние толщины плёнки и материала подложки на транспортные свойства

Кроме изучения зависимости транспортных свойств тонких плёнок силицидов от составов, были сделаны серии экспериментов на плёнках с разной толщиной и на разных подложках. Эти данные были необходимы для того, чтобы:

- 1) оценить влияние материала подложки на транспортные свойства плёночных образцов в ходе отжига,
- 2) установить, как толщина плёнки влияет на транспортные свойства образцов.

Для этого были получены образцы $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ на стеклянной, керамической и окисленной кремниевой подложках. Образцы на подложке Si/SiO_2 имели толщины 21 нм, 41 нм, 100 нм, 208 нм.

На Рис.4.21 представлены зависимости удельного сопротивления и термоэдс плёнок $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ на различных подложках. Как видно из рисунков, характер удельного сопротивления и его значения близки для всех образцов. Плёнка на керамической подложке имеет более высокие значения сопротивления по сравнению с остальными образцами. Это связано с тем, что керамическая подложка имеет наибольшую шероховатость поверхности среди представленных подложек. Увеличение шероховатости приводит к увеличению эффективной длины образца, а, следовательно и сопротивления. Некоторые различия значений удельного сопротивления образцов при высоких температурах можно объяснить различными скоростями нагрева образцов. Переход образцов из одного состояния в другое определяется не только температурой, но и временем, проведённым при данной температуре. Поэтому, если образец нагревается с меньшей скоростью, то при каждой пройденной температуре он находится больше времени и получает большую дозу

отжига. Тогда, при конкретной температуре (например 800 K) образец с большей дозой отжига будет иметь большее сопротивление, поскольку будет иметь большее содержание нанокристаллической фазы, а следовательно меньшее эффективное сечение (см. пред. главу).

Поскольку термоэдс не зависит от содержания нанокристаллической фазы, а значит от дозы отжига, температурные зависимости термоэдс для всех образцов совпадают по значению и по характеру. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что влияние подложки на механизмы проводимости и термоэдс отсутствуют.

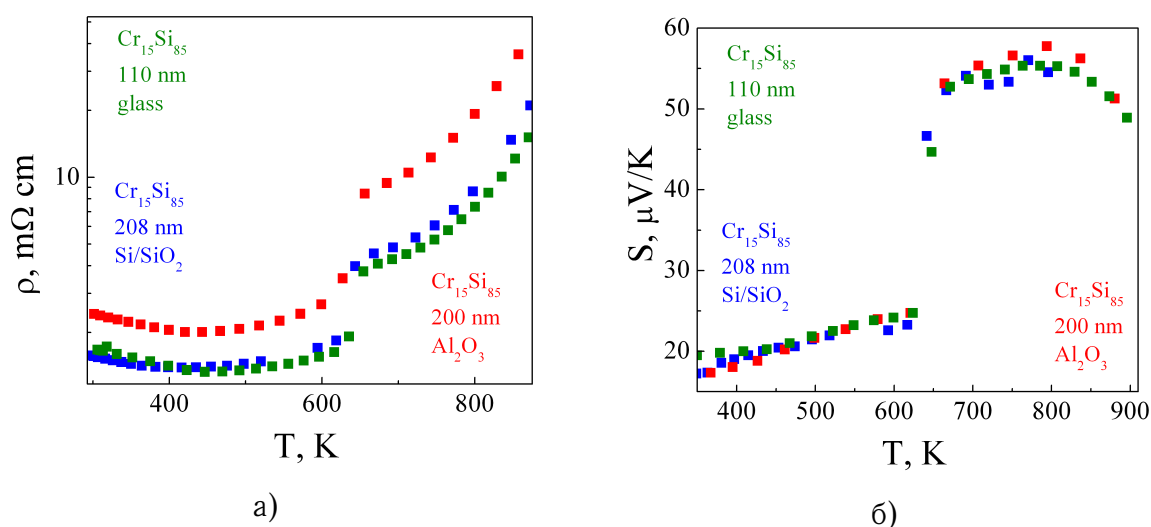


Рис. 4.21: Температурные зависимости удельного сопротивления (ρ) а) и термоэдс б) плёнок $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ на различных подложках.

На Рис.4.22 представлены температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс для плёнок разной толщины на Si/SiO_2 подложке. Зависимости $\rho(T)$ для всех образцов имеют один и тот же характер и близкие значения.

Пленка с толщиной 21 нм имеет более высокие значения удельного сопротивления и более низкие значения термоэдс по сравнению с остальными образцами. Данное отличие может быть связано с размерными эффектами. В данном случае длина свободного пробега носителей заряда становится соизмерима с толщиной плёнки.

Температурная зависимость термоэдс плёнок различных толщин (41-208 нм) совпадают. Учитывая, что термоэдс сильно зависит от структуры материала, состава, однородности и т.д., можно сделать вывод о том, что транспортные свойства изучаемых материалов не зависят от толщины плёнок и могут рассматриваться как транспортные свойства объёмного материала. Эффекты, связанные с тем, что материал находится в виде тонкой плёнки, начинают проявляться при толщинах соизмеримых с длиной свободного пробега носителей заряда.

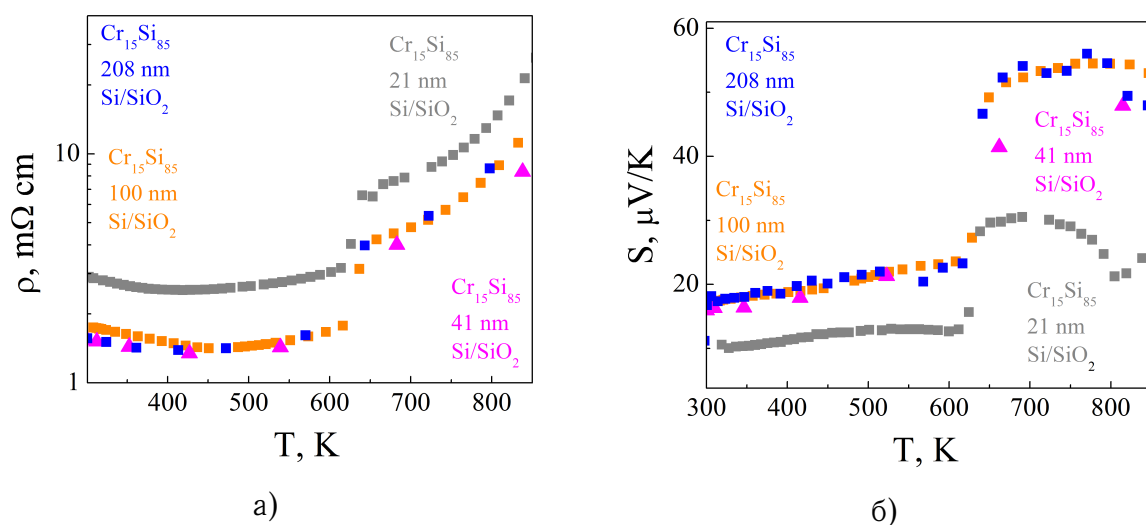


Рис. 4.22: Температурные зависимости удельного сопротивления (ρ) а) и термоэдс б) плёнок $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ различной толщины на подложке Si/SiO_2 .

Необходимо отметить, что материалы подложки и образцов имеют разные коэффициенты теплового расширения, табл.4.1. Однако эффекты, связанные с напряжениями, возникающими в структуре изучаемых плёнок, не оказывают существенного влияния на транспортные свойства образцов на основе силицидов хрома.

Обобщённые данные результатов измерения транспортных свойств образцов на разных подложках с разными толщинами представлены в таблицах 4.2 и 4.3.

Таблица 4.1: Коэффициенты теплового расширения для различных материалов при комнатной температуре.

Состав	$\alpha_E, 10^{-6}/K$	Источник
CrSi ₂	11.23	[144]
Si	2.56	[145]
SiO ₂	1	[146]
Al ₂ O ₃	7.2	[147]

Таблица 4.2: Удельное сопротивление плёнок Cr_{0.15}Si_{0.85} при разных температурах с различными толщинами на различных подложках.

Состав	Подложка	Толщина, нм	$\rho_{330K}, \text{мОм}\cdot\text{см}$	$\rho_{550K}, \text{мОм}\cdot\text{см}$	$\rho_{800K}, \text{мОм}\cdot\text{см}$
Cr _{0.15} Si _{0.85}	Si/SiO ₂	21	2.7	2.8	14.0
Cr _{0.15} Si _{0.85}	Si/SiO ₂	41	1.4	1.4	7
Cr _{0.15} Si _{0.85}	Si/SiO ₂	100	1.5	1.5	8.4
Cr _{0.15} Si _{0.85}	Si/SiO ₂	208	1.5	1.5	8.6
Cr _{0.15} Si _{0.85}	стекло	110	1.5	1.5	12.6
Cr _{0.15} Si _{0.85}	Al ₂ O ₃	200	2.3	2.3	19.3

Таблица 4.3: Термоэдс плёнок Cr_{0.15}Si_{0.85} при разных температурах с различными толщинами на различных подложках.

Состав	Подложка	Толщина, нм	$S_{330K}, \text{мкВ}/K$	$S_{550K}, \text{мкВ}/K$	$S_{800K}, \text{мкВ}/K$
Cr _{0.15} Si _{0.85}	Si/SiO ₂	21	10.1	13.0	22.9
Cr _{0.15} Si _{0.85}	Si/SiO ₂	41	16.4	22	49
Cr _{0.15} Si _{0.85}	Si/SiO ₂	100	17.7	22.4	54.5
Cr _{0.15} Si _{0.85}	Si/SiO ₂	208	17.6	22.1	55.4
Cr _{0.15} Si _{0.85}	стекло	110	17.0	24.3	61.4
Cr _{0.15} Si _{0.85}	Al ₂ O ₃	200	16.2	23.4	57.8

4.4 Фактор мощности силицидов хрома и марганца

Все установленные закономерности изменения структуры и транспортных свойств исследуемых материалов в предыдущих разделах интересны не только с точки зрения физики процессов и явлений, происходящих в тонкоплёночных образцах в ходе всевозможных отжигов, но и с точки зрения термоэлектрического преобразования энергии.

Как правило, рассматривая термоэлектрические материалы, используют понятие термоэлектрической добротности, обозначаемой Z . Данная величина определяет эффективность материала и пропорциональна КПД преобразования тепловой энергии в электрическую

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa},$$

где S - термоэдс, ρ - удельное сопротивление, κ удельная теплопроводность материала.

Измерение теплопроводности тонких плёнок процесс весьма сложный из-за соотношения толщин подложки (400 мкм) и самой пленки (0.1 мкм). Поэтому для характеристики термоэлектрического качества материала в виде плёнок используют параметр – фактор мощности (S^2/ρ).

Фактор мощности в аморфном состоянии

Значение фактора мощности в аморфном состоянии слишком мало из-за низких значений термоэдс, Рис.4.23.

Фактор мощности в нанокристаллическом состоянии

Главной задачей в термоэлектрической области является повышение качества термоэлектрического материала, т.е. его эффективности в заданном диапазоне температур. Для достижения этой цели, как прави-

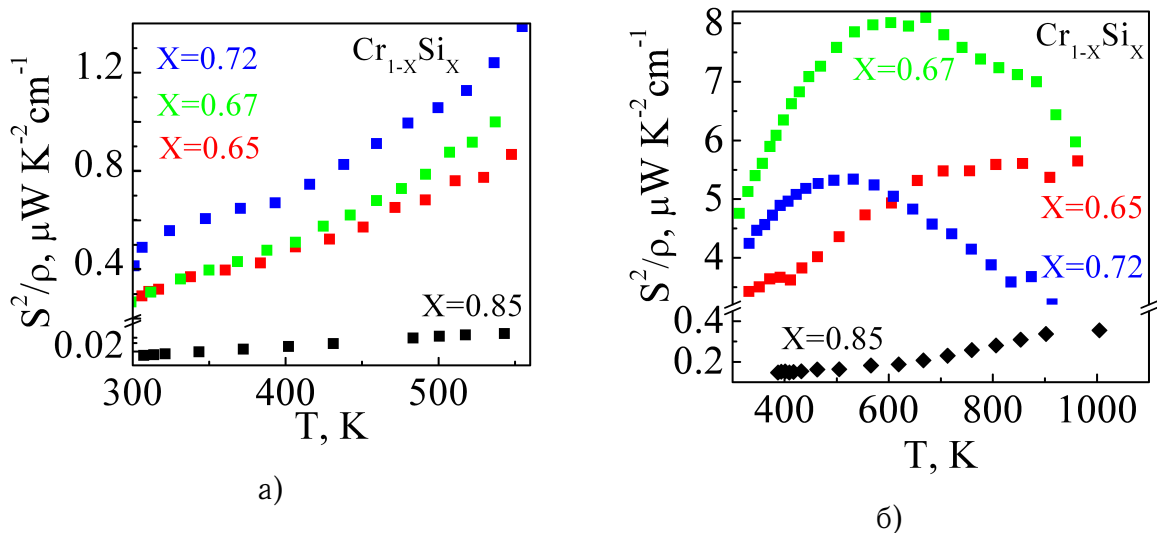


Рис. 4.23: Температурная зависимость фактора мощности пленок различного состава а) в аморфном состоянии, б) в нанокристаллическом .

ло, используют дополнительное легирование материалов путем которого, осуществляется корректировка свойств.

Другим путем увеличения Z является снижение решеточной теплопроводности. Первыми шагами в этом направлении были исследования разнообразных мелкодисперсных систем с размерами зерен в несколько микрон. В таких системах наблюдалось ожидаемое снижение теплопроводности за счёт рассеяния фононов на границах зерен. В то же время происходил рост сопротивления таких структур за счет рассеяния носителей заряда на тех же границах. При этом влияние границ на термоэдс практически отсутствовало. Получалось, что $\rho \cdot \kappa \approx const$ и $S \approx const$, тогда и $Z \approx const$. Поэтому попытки использовать мелкодисперсные вещества для повышения эффективности особых успехов не принесли.

В нанодисперсных веществах, как было установлено в предыдущих разделах, термоэдс выше, чем в поликристаллических за счет селективного рассеяния носителей на нанонеоднородностях. Можно ожидать, что эффективность наноматериалов будет выше.

Рис.4.23 показывает температурные зависимости фактора мощно-

сти нанокристаллического состояния для разных составов образцов. Как видно, наилучшими параметрами обладают образцы стехиометрического состава.

На Рис.4.24 представлены температурные зависимости фактора мощности 100 нм плёнки CrSi_2 и 100 нм MnSi_2 в нанокристаллическом и поликристаллическом состояниях. Верхняя кривая соответствует охлаждению пленки после отжига 29 часов при 970 К, нижняя кривая - отжиг 5 минут при 1100 К. Видно, что фактор мощности в НК состоянии выше, чем в ПК. Не смотря на то, что удельное сопротивление в НК состоянии выше, чем в ПК, благодаря тому, что термоэдс входит в выражение S^2/ρ в квадрате, фактор мощности становится выше.

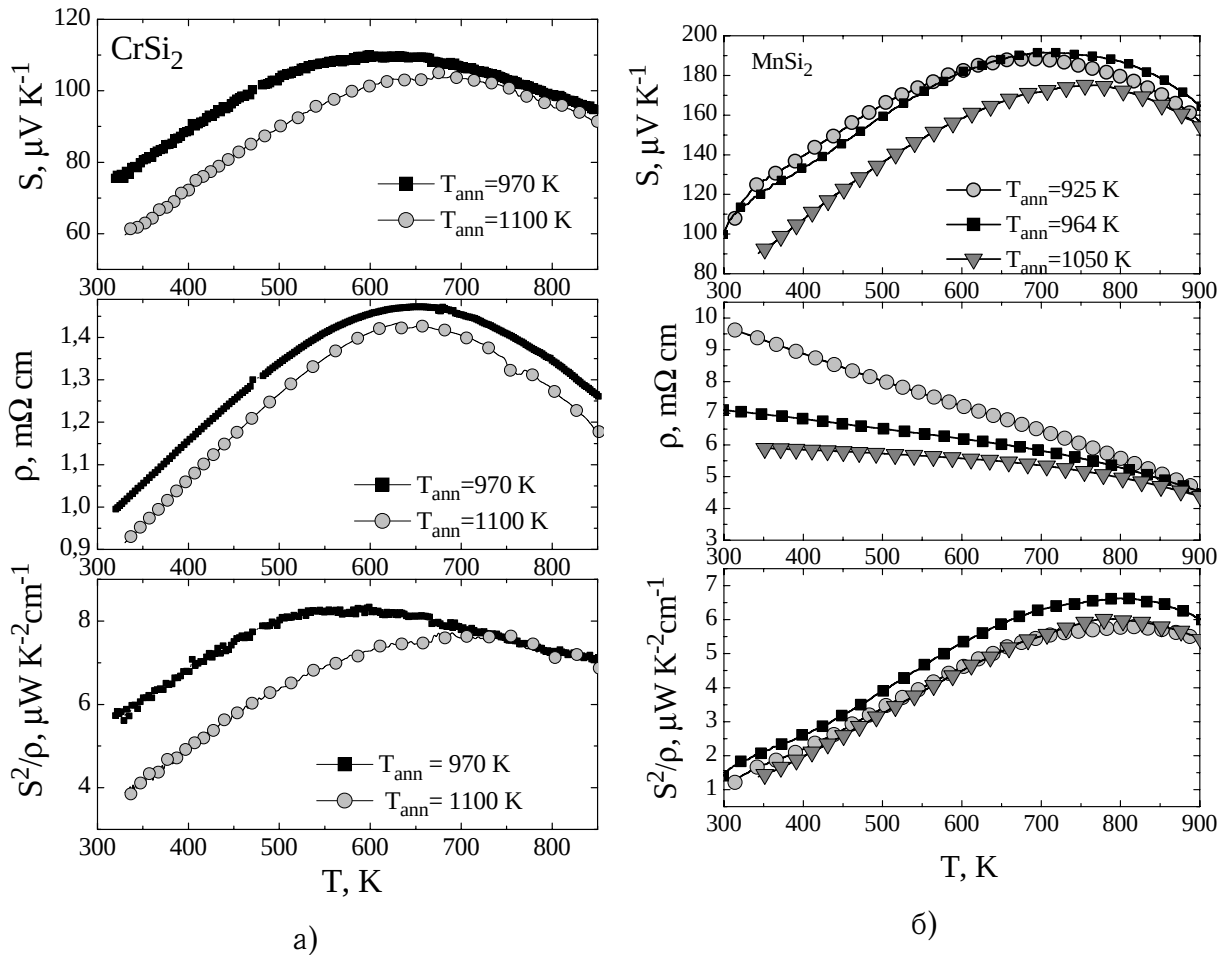


Рис. 4.24: Температурная зависимость фактора мощности плёнок а) CrSi_2 и б) $\text{MnSi}_{2.2}$ в нанокристаллическом и поликристаллическом состояниях.

Учитывая, что НК состояние было получено без взаимодействия с окружающей средой, непосредственно из аморфного состояния, можно сделать вывод о том, что увеличение термоэдс и, как следствие, фактора мощности, есть вклад нанокристаллической фазы.

Фактор мощности в НК состоянии оказался выше во всех изученных образцах Cr-Si и Mn-Si независимо от толщины и состава плёнок, Рис.4.25.

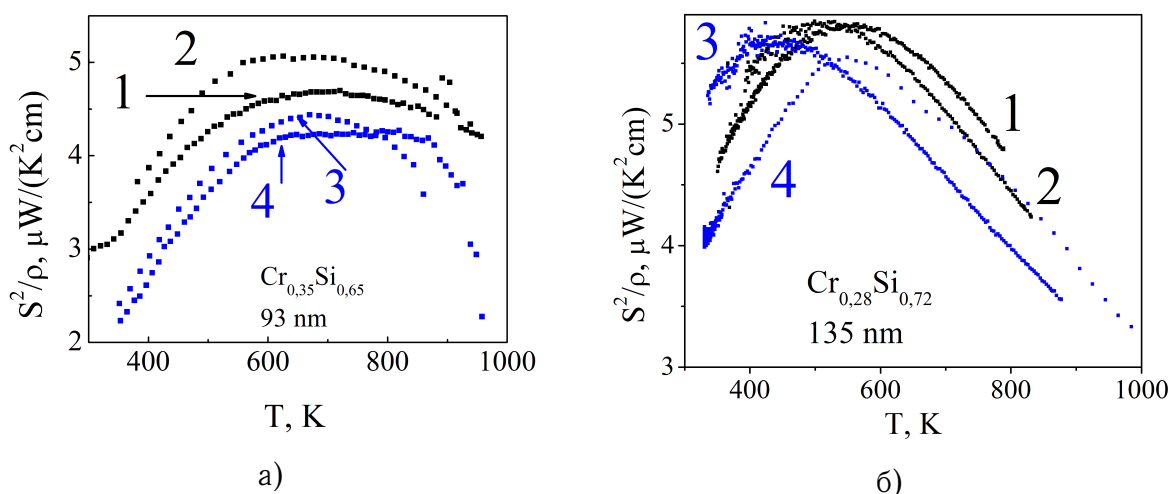
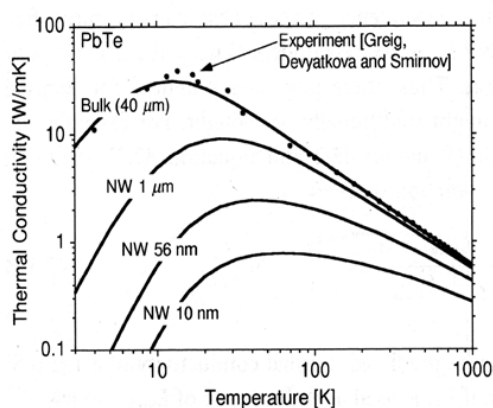


Рис. 4.25: Температурная зависимость фактора мощности плёнок а) $\text{Cr}_{0.35}\text{Si}_{0.65}$ и б) $\text{Cr}_{0.28}\text{Si}_{0.72}$ в нанокристаллическом и поликристаллическом состояниях.

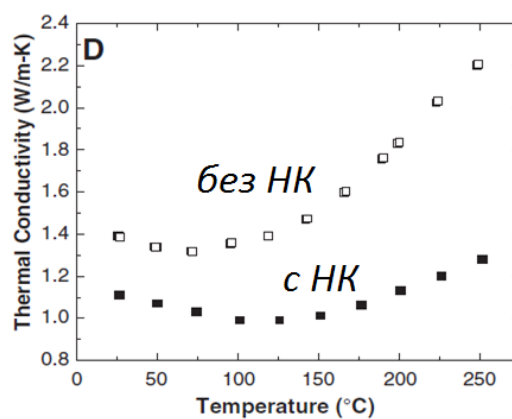
Исходя из всех полученных данных, наилучшее значение фактора мощности можно достичь на образцах близких к стехиометрическому составу. При этом наиболее эффективной стадией в ходе эволюции образцов является нанокристаллическое состояние с образовавшимся перколяционным кластером. Именно в этом состоянии присутствует селективное рассеяние носителей, приводящее к росту термоэдс. Вдобавок к этому, в общий вклад термоэдс включается кристаллическая фаза. Поэтому термоэдс на данной стадии является максимальной, что даёт максимальные значения фактора мощности.

Теплопроводность нанокристаллического состояния

Существуют теоретические [148] и экспериментальные работы [149], указывающие на снижение теплопроводности при уменьшении размеров частиц в объёмных материалах, Рис.4.26. Исходя из этого, можно предположить, что благодаря введению некоторой нанофазы в объёмный материал, можно снизить значения теплопроводности и существенно увеличить эффективность термоэлектрических материалов Z . Т.е. в материале создаются условия для эффективного рассеяния фононов и в то же время механизмы селективного рассеяния, приводящие к росту термоэдс. Конечно, удельное сопротивление таких структур будет выше поликристаллических. И даже, если соотношение $\rho \cdot \kappa$ останется без изменений, наличие нанокристаллического состояния приведёт к увеличению параметра Z за счёт роста термоэдс.



а)



б)

Рис. 4.26: а) Теоретическая зависимость теплопроводности от размеров неоднородностей [148]. б) Зависимость теплопроводности при введении нанонеоднородностей в сплав на основе Bi-Te-Sb [149].

4.5 Заключение к главе 4

Кристаллическая структура твердых тел во многом определяет их химические и физические свойства. Меняя структуру материала, можно добиться существенных изменений в термоэлектрических свойствах. В НК системах существенными становятся размерные эффекты, которые проявляются, когда некая характерная длина (средняя свободная длина пробега электрона или фонона) станет сравнима с размерами структуры.

Силициды металлов, изучаемые в данной работе, получают в аморфном состоянии при осаждении на холодную подложку. При нагреве аморфных пленок до температуры $T_{CR} \approx 550$ К происходит их кристаллизация в виде нанокристаллического композита. Прямые структурные методы исследования не детектируют изменений структуры аморфных пленок вплоть до температуры T_{CR} . Однако использование транспортных свойств для контроля состояния пленок при отжиге, позволило определить, что при более низкой температуре $T_{so} < T_{CR}$ в аморфных пленках происходит структурная релаксация - изменение ближнего порядка. При температурах термообработки в интервале от $T_{so} \approx 420$ К до $T_{CR} \approx 550$ К плёнка находится в модифицированном аморфном состоянии. При отжиге при температуре $T_p \approx 950$ К происходит образование перколяционного кластера. На этой стадии НК пленки обладают наибольшим значением термоэлектрического фактора мощности. После нагрева плёнок свыше 1100 К происходит их переход в поликристаллическое состояние.

Температурные зависимости транспортных свойств силицидов Сг и Мп указывают на то, что при появлении нанокристаллического состояния в аморфной матрице, удельное сопротивление резко возрастает. Этот рост связан с появлением в аморфной фазе электрически изолированной нанокристаллической фазы. Учитывая, что НК фаза является

полупроводниковым соединением CrSi_2 , можно предположить, что на границе НК–аморфная фаза существуют энергетические барьеры для носителей заряда, которые изолируют эту фазу внутри аморфной матрицы.

При переходе образцов в конечное поликристаллическое состояние происходит падение сопротивления образца. Уменьшение сопротивления связано с уменьшением количества межкристаллических границ, а следовательно, и рассеяния носителей заряда на этих границах.

Термоэдс при переходе из аморфного состояния в нанокристаллическое увеличивается, что связано с селективным рассеянием носителей заряда на границах нанокристаллов. При переходе из нанокристаллического в поликристаллическое состояние термоэдс уменьшается. В поликристаллическом состоянии размеры кристаллитов значительно превышают характерные длины свободных пробегов носителей, при этом основное рассеяние происходит внутри кристаллитов, а не на границах. Это приводит к уменьшению доли селективного рассеяния носителей заряда и к уменьшению термоэдс.

Общие выводы

1. Показано, что аморфная фаза силицидов хрома и марганца стабильна до температуры 400 К независимо от состава. Проводимость в аморфном состоянии силицидов хрома и марганца осуществляется по делокализованным состояниям. Температурная зависимость удельного сопротивления $p\text{-Cr}_{1-x}\text{Si}_x$, для составов $x < 0.76$, имеет металлический характер и определяется рассеянием дырок на структурном беспорядке.

2. Установлено, что при $T = T_{so} \approx 420$ К происходит изменение ближнего порядка в структуре аморфных образцов силицидов хрома и марганца. Данные изменения не фиксируются методами структурного анализа, но хорошо видны на температурных зависимостях транспортных свойств материалов. Изменения структуры связаны с тем, что при температуре T_{so} происходит структурная релаксация в аморфной фазе. Беспорядок системы при этом уменьшается.

3. Впервые установлены температуры нанокристаллизации силицидов хрома в зависимости от состава. Было установлено, что с ростом содержания кремния температура начала кристаллизации увеличивается. Расчёт параметров нуклеации показал, что скорость нуклеации растёт с ростом содержания кремния.

4. Показано, что нанокристаллическое состояние представляет собой аморфную матрицу с заключёнными в неё нанокристаллитами с размерами 10-20 нм. На начальной стадии кристаллизации НК фаза электрически изолирована в аморфной матрице за счёт формирования

энергетических барьеров на интерфейсах с аморфной матрицей. При этом степень изоляции НК фазы растёт с ростом содержания кремния. Для образцов близких к стехиометрическому составу данная изоляция проявляется достаточно слабо уже при комнатных температурах, что связано с низкими энергетическими барьерами между аморфной и нанокристаллической фазой. Независимо от состава можно выделить три стадии эволюции нанокристаллического состояния. 1) Изолированные нанокристаллы в аморфной матрице $T_{\text{ann}} \approx 550\text{-}850$ К. 2) Стадия образования перколяционного кластера $T_{\text{ann}} > 850$ К. 3) Поликристаллическое состояние $T_{\text{ann}} > 1000$ К.

5. Установлено, что нанокристаллическая фаза для образцов $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ стабильна до 900 К.

6. Впервые экспериментально изучено изменение транспортных свойств силицидов хрома и марганца при последовательном переходе из аморфного в нанокристаллическое и в поликристаллическое состояние. При этом все состояния были последовательно получены на одном и том же образце. Показано, что в нанокристаллическом состоянии присутствует селективное рассеяние носителей заряда. Экспериментально показано, что фактор мощности в нанокристаллическом состоянии силицидов хрома и марганца превышает фактор мощности в поликристаллических силицидах того же состава. Рост фактора мощности связан с увеличением термоэдс за счёт сильной зависимости амплитуды рассеяния носителей заряда на границах нанокристаллитов от их энергии.

Благодарности

Автор выражает благодарность лаборатории Физики термоэлементов. Автор выражает особую благодарность руководителю работы ведущему научному сотруднику д.ф.-м.н. БУРКОВУ А.Т. за предложенную тему, постоянное внимание и многочисленные советы.

Список публикаций по теме диссертации

1. Burkov A.T., Novikov S.V., Schumann J. Nanocrystallization of Amorphous M-Si Thin Film Composites (M=Cr, Mn) and Their Thermoelectric Properties // AIP Conference Proceedings, 9th European Conference on Thermoelectrics. 2012. V.1449. P.219-222.
2. Solomkin F.Yu., Samunin A.Yu., Zaitsev V. K., Burkov A.T., Novikov S.V., and Gurieva E.A. Thermoelectric properties of hot-pressed CrSi₂ samples // AIP Conference Proceedings, 9th European Conference on Thermoelectrics. 2012. V.1449. P.179-182.
3. Соломкин Ф.Ю., Суворова Е.И., Зайцев В.К., Новиков С.В., Бурков А.Т., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н. Влияние термообработки на структуру и термоэлектрические свойства CrSi₂. // ЖТФ. 2011. Т.81. С.147-149.
4. Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Новиков С.В., Самунин Ю.А., Исаченко Г.Н. Область гомогенности и термоэлектрические свойства CrSi₂. // ЖТФ. 2013. Т.83. С.141-145.
5. Novikov S.V., Burkov A.T., Schumann J. Enhancement of thermoelectric properties in nanocrystalline M–Si thin film composites (M = Cr, Mn) // Journal of Alloys and Compounds. 2013. V.557. P.239–243.

Список использованной литературы

1. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. Издательство академии наук СССР, 1960.
2. Hicks L., Dresselhaus M. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. P. 12727–12731.
3. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires / A. I. Hochbaum, R. Chen, R. Delgado et al. // NAT. 2008. Vol. 451, no. 7175. P. 163–167.
4. Kanatzidis M. Nanostructured Thermoelectrics: The New Paradigm // Chemistry of Materials. 2010. Vol. 22, no. 3. P. 648–659.
5. Iqbal Z., Webb A., Veprek S. Polycrystalline silicon films deposited in a glow-discharge at temperatures below 250-degrees-C // Applied Physics Letters. 1980. Vol. 36, no. 2. P. 163–165.
6. Petermann J. The Formation of Microstructures (morphologies) in Ultra-thin Films of Semi-crystalline Polymers // Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. 1991. Vol. 69, no. 2. P. 84–91.
7. Brahma R., Ghanashyam K. Interface controlled growth of nanostructures in discontinuous Ag and Au thin films fabricated by ion beam sputter deposition for plasmonic applications // Bulletin of Materials Science. 2012. Vol. 35, no. 4. P. 551–560.

8. Ion bombardment-induced nanocrystallization of magnetron-sputtered chromium carbide thin films / C. Ziebert, J. Ye, M. Stober et al. // *Surface&Coatings Technology*. 2011. Vol. 205. P. 4844–4849.
9. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // *УФН*. 2010. Т. 180, № 8. С. 821–838.
10. Suryanarayana C. Nanocrystalline materials // *International Materials Reviews*. 1995. Vol. 40, no. 2. P. 41–64.
11. Siegel R. Characterization of Nanoparticles and Nanophase Materials // *Aerosol Methods and Advanced Techniques for Nanoparticle Science and Nanopowder Technology*. Duisburg, Germany: Proceedings European Science Foundation Explorative Workshop, 1993. P. 1–15.
12. Weissmuller J. Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder / Ed. by D. L. Bourell. TMS, Warrendale, PA: 1996. P. 3–20.
13. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
14. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979.
15. Cutler M., Mott N. Observation of Anderson Localization in an Electron Gas // *Phys. Rev.* 1969. Vol. 181. P. 1336–1340.
16. Сильбанс Л.С. Физика полупроводников. Советское радио М., 1967.
17. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977.
18. Драбл Д., Голдсмит Г. Теплопроводность полупроводников. М.: И.Л., 1963.

19. Иоффе А.Ф. Физика полупроводников. Издательство академии наук СССР, 1957.
20. Scherrer H., Scherrer S. Thermoelectric Properties of Bismuth Antimony Telluride Solid Solutions // Thermoelectrics Handbook Macro to Nano / Ed. by D. Rowe. CRC Press, 2006. P. 27–1 – 27–18.
21. Optimization of Solid Solutions Based on Bismuth and Antimony Chalcogenides above Room Temperature / L. Lukyanova, V. Kutasov, P. Konstantinov et al. // Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics / Ed. by D. Rowe. CRC Press, 2012. P. 7–1 – 7–18.
22. Оптимальный состав твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ для n-ветви термогенератора / Л.В. Прокофьева, Д.А. Пшенай-Северин, П.П. Константинов [и др.] // ФТП. 2009. Т. 43. С. 1009–1012.
23. Nolas G. Structure, Thermal Conductivity, and Thermoelectric Properties of Clathrate Compounds // Thermoelectrics Handbook Macro to Nano / Ed. by D. Rowe. CRC Press, 2006. P. 33–1 – 33–8.
24. Thermoelectrics on the Base of Solid Solutions of Mg_2B^{IV} Compounds ($\text{B}^{IV}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) / V. Zaitsev, M. Fedorov, I. Eremin et al. // Thermoelectrics Handbook Macro to Nano / Ed. by D. Rowe. CRC Press, 2006. P. 29–1 – 29–11.
25. Кинетические свойства твердых растворов $\text{Mg}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}$ p-типа при $x < 0.4$ / Г.Н. Исаченко, В.К. Зайцев, М.И. Федоров [и др.] // ФТТ. 2009. Т. 51, № 9. С. 1693–1696.
26. Fedorov M., Zaitsev V. Thermoelectrics of Transition Metal Silicides // Thermoelectrics Handbook Macro to Nano / Ed. by D. Rowe. CRC Press, 2006. P. 31–1 – 31–19.

27. Uher C. Skutterudite-Based Thermoelectrics // Thermoelectrics Handbook Macro to Nano / Ed. by D. Rowe. CRC Press, 2006. P. 34-1 – 34-17.
28. Oxide Thermoelectrics / K. Koumoto, I. Terasaki, T. Kajitani et al. // Thermoelectrics Handbook Macro to Nano / Ed. by D. Rowe. CRC Press, 2006. P. 35-1 – 35-15.
29. Casian A. Thermoelectrics Properties of Electrically Conducting Organic Materials // Thermoelectrics Handbook Macro to Nano / Ed. by D. Rowe. CRC Press, 2006. P. 36-1 – 36-8.
30. Общая неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2001.
31. Никитин Е.Н. Изучение температурной зависимости электропроводности и тепловой мощности силицидов // Журнал технической физики. 1958. Т. 28. С. 23–31.
32. Воронов Б.К., Дудкин Л.Д., Трусова Н.Н. Анизотропия термоэлектрических свойств в монокристаллах дисилицида хрома и высшего силицида марганца. // Кристаллография. 1967. Т. 12, № 3. С. 519–521.
33. Anisotropy of mobility ratio between electron and hole along different orientations in $\text{ReGe}_x\text{Si}_{1.75-x}$ thermoelectric single crystals / J. Gu, M. Oh, H. Inui et al. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71, no. 11. P. 113201.
34. Arita Y., Mitsuda S., Matsui T. Thermoelectric properties of Ru_2Si_3 prepared by spark plasma sintering method // J. Therm. Anal. Cal. 2002. Vol. 69, no. 3. P. 821–830.
35. Thermoelectric properties of Mn-doped iron disilicide ceramics fabricated from radio-frequency plasma-treated fine powders / T. Tokiai,

- T. Uesugi, A. Nosaka, M. and Hirayama et al. // J. Mater. Sci. 1997. Vol. 32, no. 11. P. 3007–3011.
36. Zaitsev V. Thermoelectric properties of anisotropic $\text{MnSi}_{1.75}$. // Thermoelectrics Handbook / Ed. by D. Rowe. CRC Press, 1995. P. 299–309.
37. Оптические свойства высшего силицида марганца / В.К. Зайцев, С.В. Ордин, В.И. Тарасов [и др.] // Советская физика твердого тела. 1979. Т. 21. С. 1454–1463.
38. Birkholz U., Gross E., Stoehrer U. Polycrystalline iron disilicide as a thermoelectric generator material. // In CRC Handbook of Thermoelectrics, D.M. Rowe, ed., CRC Press, New York. 1995. P. 287–299.
39. Lange H. Electronic properties of semiconducting silicides. // Phys. Stat Sol (b). 1997. Vol. 201. P. 3–65.
40. Thermoelectric properties of Rh-doped Ru_2Si_3 prepared by floating zone melting method / Y. Arita, S. Mitsuda, Y. Nishi et al. // Journal of Nuclear Materials. 2001. Vol. 294. P. 202–205.
41. Vining C., Allevato C. Intrinsic thermoelectric properties of single crystal Ru_2Si_3 // Proceedings of the 10th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, / Ed. by D. Rowe. Babrow Press, Cardiff, 1991. P. 167–173.
42. Thermoelectric properties of Mn-doped Ru_2Si_3 / L. Ivanenko, A. Filonov, V. Shaposhnikov et al. // Twenty-second International Conference on Thermoelectrics. Proceedings of ICT03. IEEE, 2003. P. 157–160.
43. Long R., Bost M., Mahan J. Optical and electrical properties of semiconducting rhenium disilicide thin films // Thin Solid Films. 1988. Vol. 162. P. 29–40.

44. Fedorov M., Zaitsev V. Semimetals as materials for thermoelectric generators // In CRC Handbook of Thermoelectrics, D.M. Rowe, ed., CRC Press, New York. 1991. P. 321–328.
45. Электрические свойства и теплопроводность моносилицида кобальта и твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ и $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ / Г.Т. Алексеева, В.К. Зайцев, А.В. Петров [и др.] // ФТТ. 1981. Т. 23. С. 2888–2893.
46. Semiconducting Properties of Hexagonal Chromium, Molybdenum, and Tungsten Disilicides / A. Filonov, I. Tralle, N. Dorozhkin et al. // Phys. Stat. Sol. B. 1994. Vol. 186. P. 209–215.
47. Полупроводниковые свойства CrSi_2 с деформированной решеткой / А.В. Кривошеева, В.Л. Шапошников, А.Е. Кривошеев [и др.] // ФТП. 2003. Т. 37. С. 402–407.
48. Pankhurst D. A., Nguyen-Manh D., Pettifor D. G. Electronic origin of structural trends across early transition-metal disilicides: Anomalous behavior of CrSi_2 // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 075113.
49. Cohesion in Metals / F. de Boer, R. Boom, W. Mattens et al. Elsevier, 1988.
50. Ackland G. Stability of CrSi_2 grown from the melt // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 012106.
51. Mattheiss L. Structural effects on the calculated semiconductor gap of CrSi_2 // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. P. 1863–1866.
52. Gokhale A., Abbaschian G. // Journal of Phase Equilibria. 1987. Vol. 8. P. 474–484.

53. Sivakumar K., Kuo Y., Lue C. Substitutional effect on the transport properties of MnSi // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2006. Vol. 304, no. 1. P. 315 – 317.
54. Электрические свойства монокристаллического высшего силицида марганца / Е.Н. Никитин, В.И. Тарасов, А.А. Андреев [и др.] // ФТТ. 1969. Т. 11. С. 3389–3392.
55. Несоразмерность структуры и свойства высшего силицида марганца / А.В. Власов, А.Э. Енгальчев, В.К. Зайцев [и др.] // Силициды. Труды ИОФАН. 1991. Т. 32. С. 89–109.
56. Okamoto H. Mn-Si (Manganese-Silicon) // Journal of Phase Equilibria. 1991. Vol. 12. P. 505–507.
57. Получение и исследование свойств монокристаллов высшего силицида марганца / Л.Д. Иванова, Н.Х. Абрикосов, Е.И. Елагина [и др.] // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1969. Т. 5. С. 1933–1937.
58. Kojima T., Nishida I., Sakata T. Crystal Growth of $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ // J. of Cryst. Growth. 1979. Vol. 47. P. 589–592.
59. Kojima T., Nishida I. Crystal growth of $\text{MnSi}_{1.73}$ by chemical transport method // Jpn.J.Appl.Phys. 1975. Vol. 14. P. 141–142.
60. Воронов Б.К., Дудкин Л.Д., Трусова Н.Н. Исследование условия синтеза некоторых силицидов переходных металлов в твердой фазе // Порошковая Металлургия. 1974. Т. 12. С. 13–17.
61. Thermoelectric Properties of HotPressed Materials Based on $\text{Mg}_2\text{Si}_n\text{Sn}_{1-n}$ / A. Samunin, V. Zaitsev, P. Konstantinov et al. // Journal of Electronic Materials. 2012. Vol. 42. P. 1676–1679.

62. Structure and magnetic properties of MnSi epitaxial thin films / E. Karhu, S. Kahwaji, T. L. Monchesky et al. // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82. P. 184417.
63. Ordin S. Thermoelectric waves in anisotropic crystals of higher manganese silicide (HMS) // Proceedings of the 14th International Conference on Thermoelectrics. 1995. P. 212–214.
64. Levinson L. Investigation of the defect manganese silicide $\text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$ // J.Solid State Chem. 1973. Vol. 6. P. 126–135.
65. Magnetic properties of single crystalline Mn_4Si_7 / U. Gottlieb, A. Sulpice, B. Lambert-Andron et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2003. Vol. 361, no. 1–2. P. 13 – 18.
66. Grin J. Ein Aufbaumodell für Chimney-Ladder-Strukturen // Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly. 1986. Vol. 117. P. 921–932.
67. Knott H., Mueller M., Heaton L. The crystal structure of $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ // Acta Crystallographica. 1967. Vol. 23, no. 4. P. 549–555.
68. Zwilling G., Nowotny H. Die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit im Mangan-Defektsilicid $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ // Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly. 1974. Vol. 105. P. 666–670.
69. Die Kristallstruktur von $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ und deren Zusammenhang mit Disilicid-Typen / O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny et al. // Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. 1964. Vol. 95. P. 1527–1537.
70. Higher Manganese Silicide Nanowires of Nowotny Chimney Ladder Phase / J. Higgins, A. Schmitt, I. Guzei et al. // J. AM. CHEM. SOC. 2008. Vol. 130, no. 47. P. 16086–16094.

71. Ye H., Amelinckx S. High-resolution electron microscopic study of manganese silicides MnSi_{2-x} // Journal of Solid State Chemistry. 1986. Vol. 61, no. 1. P. 8 – 39.
72. Kalyazin A., Ktitorov S., Zaitsev V. Modeling of inhomogeneous states in a two-sublattice one-dimensional quasicrystal // Phys. Solid State. 1996. Vol. 38. P. 1050–1053.
73. Jorgensen J., Rasmussen S. E. Refinement of the Structure of MnSi by Powder Diffraction // Powder Diffraction. 1991. 11. Vol. 6. P. 194–195.
74. De Ridder R., van Tedeloo G., Amelinckx S. Incommensurate superstructures in MnSi_{2-x} // Phys. Stat. Sol.(a). 1975. Vol. 30. P. k99–k101.
75. Особенности кристаллической структуры и термоэда высшего силицида марганца / В.К. Зайцев, С.В. Ордин, К.А. Рахимов [и др.] // ФТТ. 1981. Т. 23. С. 621–623.
76. Карпинский О.Г., Евсеев В.А. Кристаллическая структура Mn_4Si_7 // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1969. Т. 5. С. 525–529.
77. Die Kristallstruktur von $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ und deren Zusammenhang mit Disilicid Typen / O. Schwomma, A. Presinger, H. Nowotny et al. // Monatsh. Chem. 1964. Vol. 95. P. 1527–1537.
78. Flicher G., Vollenkle H., Nowotny H. Die Kristallstruktur von $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ // Monatsh. Chem. 1967. Vol. 98. P. 2173–2179.
79. Zwillig G., Nowotny H. Die Kristallstruktur der Mangansilicide im Bereich von $\text{MnSi}_{\sim 1.7}$ // Monatsh. Chem. 1971. Vol. 102. P. 672–677.

80. Modulated crystal structure of chimney-ladder higher manganese silicides $\text{MnSi}_{\gamma \sim 1.74}$ / Y. Miyazaki, D. Igarashi, K. Hayashi et al. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78, no. 8. P. 214104.
81. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. "МИР"М., 1974.
82. Masumoto T., Egami T. Designing the composition and heat treatment of magnetic amorphous alloys // Materials Science and Engineering. 1981. Vol. 48, no. 2. P. 147 – 165.
83. Avrami M. Kinetics of Phase Change. I General Theory // The Journal of Chemical Physics. 1939. Vol. 7, no. 12. P. 1103–1112.
84. Ranganathan S., Heimendahl M. The three activation energies with isothermal transformations: applications to metallic glasses // Journal of Materials Science. 1981. Vol. 16. P. 2401–2404.
85. Грабчиков С.С. Аморфные электролитически осажденные металлические сплавы: Минск: Издательский центр БГУ. 2006.
86. Akihisa I., Hisamichi K., Kenji A. Developments of Aluminum- and Magnesium-Based Nanophase High-Strength Alloys by Use of Melt Quenching-Induced Metastable Phase // Materials Transactions. 2006. Vol. 43, no. 8. P. 2006–2016.
87. Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings / A. Voevodin, D. Shtansky, E. Levashov et al. // Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, Nato Science Series II. 2004. P. 155–156.
88. Corrosion Behavior of a Ti-Based Bulk Metallic Glass and Its Crystalline Alloys / F. Qin, M. Yoshimura, X. Wang et al. // Materials Transactions. 2007. Vol. 48, no. 7. P. 1855–1858.

89. Bhoi B., Srinivas V., Singh V. Evolution of microstructure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Fe}_{70-x}\text{Cu}_x\text{Co}_{30}$ alloy prepared by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 496. P. 423–428.
90. Han M., Lu H., Deng L. Control of gigahertz permeability and permittivity dispersion by means of nanocrystallization in FeCo based nanocrystalline alloy // Applied Physics Letters. 2010. Vol. 97. P. 192507.
91. Термоэлектрические свойства нанокompозитов теллурида висмута с фуллеренами / В.А. Кульбачинский, В.Г. Кытин, В.Д. Бланк [и др.] // ФТП. 2011. Т. 45, № 9. С. 1241–1245.
92. Мавринский А.В., Байтингер Е.М. Термоэлектродвижущая сила углеродных нанотрубок // ФТП. 2009. Т. 43, № 4. С. 501–506.
93. Снарский А.А., Пальти А.М., Ащеулов А.А. Анизотропные термоэлементы Обзор // ФТП. 1997. Т. 31, № 11. С. 1281–1298.
94. Thermoelectric Properties of Hot-Pressed CrSi_2 Samples / F. Solomkin, A. Samunin, V. Zaitsev et al. // AIP Conf. Proc. 2012. Vol. 1449. P. 179–182.
95. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit / R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts et al. // Nature. 2001. Vol. 413. P. 597–602.
96. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов [и др.] // ФТП. 2012. Т. 46, № 5. С. 677–683.
97. Lutz M., Zimmerman R. Effect of an inhomogeneous interphase zone on the bulk modulus and conductivity of a particulate composite //

- International Journal of Solids and Structures. 2005. Vol. 42, no. 2. P. 429 – 437.
98. Энергетическая фильтрация носителей тока в наноструктурированном материале на основе теллурида висмута / Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев [и др.] // ФТТ. 2011. Т. 53, № 1. С. 29–34.
99. Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys / R. Klueh, J. Shingledecker, R. Swindeman et al. // Journal of Nuclear Materials. 2005. no. 341. P. 103–114.
100. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.:ФЗМАТЛИТ, 2005.
101. Gleiter H. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure // Acta mater. 2000. Vol. 48. P. 1–29.
102. Alloy effects in consolidated binary mixtures of nanometer-sized crystals investigated by Mossbauer spectroscopy / U. Herr, J. Jing, U. Gonser et al. // Solid State Communications. 1990. Vol. 76, no. 2. P. 197 – 202.
103. Strongly nonlinear electronic transport in Cr-Si composite films / A. Burkov, H. Vinzelberg, J. Schumann et al. // Journal of Applied Physics. 2004. Vol. 95, no. 12. P. 7903–7907.
104. Structure of nanocrystalline Re–Si thin film composites and their unusual thermoelectric properties / W. Pitschke, D. Hofman, J. Schumann et al. // Journal of Applied Physics. 2001. Vol. 89, no. 6. P. 3229–3241.
105. Metropolis N., Ulam S. The Monte Carlo Method // J. Amer. statistical assoc. 1949. Vol. 44. P. 335–341.

106. Muller S. On structure and stability of nanostructured materials: A two-dimensional model // Nanostruc. Mater. 1995. Vol. 6. P. 787–790.
107. Deformation twinning in nanocrystalline Al by molecular-dynamics simulation / V. Yamakov, D. Wolf, S. Phillpot et al. // Acta Materialia. 2002. Vol. 50, no. 20. P. 5005 – 5020.
108. Ванаг В.К. Исследование пространственно распределённых динамических систем методами вероятностного клеточного автомата // Успехи физических наук. 1999. Т. 169, № 5. С. 481–505.
109. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР Сер. матем. 1937. Т. 1. С. 355–359.
110. Дмитриев А.И., Лашкарев Г.В., Радченко М.В. Транспортные явления в металлических нанокompозитах // ФТТ. 2013. Т. 55, № 4. С. 631–635.
111. Burkov A. Measurements of Resistivity and Thermopower: Principles and Practical Realization. // Thermoelectrics Handbook / Ed. by D. Rowe. CRC Press, 2006. P. 22–1 – 22–12.
112. Nishida I. Measurements of Electrical Properties // In CRC Handbook of Thermo-electrics, D.M. Rowe, ed. CRC Press, Boca Raton, FL. 1995. P. 157–164.
113. Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100-1300 K / A. Burkov, A. Heinrich, P. P. Konstantinov et al. // Measurement Science and Technology. 2001. Vol. 12. P. 264–272.
114. Займан Д. Модели беспорядка. М.:Мир, 1982.

115. Moss S., Graczyk J. Evidence of Voids Within the As-Deposited Structure of Glassy Silicon // *Phys. Rev. Lett.* 1969. Vol. 23. P. 1167–1171.
116. Walley P., Jonscher A. Electrical conduction in amorphous germanium // *Thin Solid Films.* 1968. Vol. 1, no. 5. P. 367 – 377.
117. Beaglehole D., Zavetova M. The fundamental absorption of amorphous Ge, Si and GeSi alloys // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1970. Vol. 4. P. 272 – 278.
118. Brodsky M., Title R. Electron Spin Resonance in Amorphous Silicon, Germanium, and Silicon Carbide // *Phys. Rev. Lett.* 1969. Vol. 23. P. 581–585.
119. Chittick R. Properties of glow-discharge deposited amorphous germanium and silicon // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1970. Vol. 3, no. 3. P. 255 – 270.
120. Grigorovici R., Manaila R. Structural model for amorphous germanium layers // *Thin Solid Films.* 1968. Vol. 1, no. 5. P. 343 – 352.
121. Coleman M., Thomas D. The structure of amorphous silicon nitride films // *Physica status solidi (b).* 1968. Vol. 25, no. 1. P. 241–252.
122. Nanodispersed $\text{Cr}_x\text{Si}_{1-x}$ thin films: transport properties and thermoelectric application / J. Schumann, C. Gladun, J.-I. Monch et al. // *Thin Solid Films.* 1994. Vol. 246, no. 1-2. P. 24–29.
123. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. Аморфные металлические сплавы // *УФН.* 1990. Т. 160, № 9. С. 75–110.
124. Ruitenbergh G., Petford-Long A., Doole R. Determination of the isothermal nucleation and growth parameters for the crystallization

- of thin $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_2$ films // Journal of Applied Physics. 2002. Vol. 92, no. 6. P. 3116–3123.
125. Effect of interphase boundaries on resistivity and thermopower of nanocrystalline Re-Si thin film composites / A. Burkov, A. Heinrich, C. Gladun et al. // Physical review B. 1998. Vol. 58, no. 15. P. 9644–9647.
 126. Faber T., Ziman J. A theory of the electrical properties of liquid metals // Phil. Mag. 1965. Vol. 11. P. 153–173.
 127. North D., Enderby J., Egelstaff P. The structure factor for liquid metals II. Results for liquid Zn, Tl, Pb, Sn and Bi // Journ. Phys. C: Solid St. Phys. 1968. Vol. 1. P. 1075–1087.
 128. Ziman J. A theory of the electrical properties of liquid metals. I: The monovalent metals // Phil.Mag. 1961. Vol. 6. P. 1013–1034.
 129. Maxwell J. A Treatise on Electricity and Magnetism // Clarendon Press, Oxford. 1873.
 130. Bottcher C. Theory of Electric Polarization. Elsevier, 1952.
 131. Maxwell J. A treatise on Electricity and Magnetism. Oxford University Press, Cambridge, UK, 1904.
 132. Bruggeman D. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen // Annalen Der Physik. 1935. Vol. 24. P. 636–664.
 133. Friedman S. A saturation degree-dependent composite spheres model for describing the effective dielectric constant of unsaturated porous media // Water Resources Research. 1998. Vol. 34. P. 2949–2961.

134. Tinga W., Voss W., D.F. B. Generalized approach to multiphase dielectric mixture theory // Journal of Applied Physics. 1973. Vol. 44. P. 3897–3902.
135. Woodside W., Messmer J. Thermal Conductivity of Porous Media. I. Unconsolidated Sands // Journal of Applied Physics. 1961. Vol. 32, no. 9. P. 1688–1699.
136. Loor G. The dielectric properties of wet soils // The Netherlands Remote Sensing Board. 1990. no. 90-13. P. 1–39.
137. Влияние потенциальных барьеров на термоэлектрические свойства пленок халькогенидов свинца / Л.И. Бытенский, Т.С. Гудкин, Е.К. Иорданишвили [и др.] // ФТП. 1977. Т. 11, № 8. С. 1522–1526.
138. Соколов И.М. Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания // УФН. 1986. Т. 150, № 2. С. 221–255.
139. Область гомогенности и термоэлектрические свойства CrSi_2 / Ф.Ю. Соломкин, В.К. Зайцев, С.В. Новиков [и др.] // ЖТФ. 2013. Т. 83, № 2. С. 141–145.
140. Ravich Y. Selective carrier scattering in thermoelectric materials. // CRC Handbook of Thermoelectrics / Ed. by D. Rowe. CRC Press, 1995. P. 67–73.
141. Influence of nanoinclusions on scattering of holes and phonons and transport coefficients in $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_3$ bulk nanostructures / L. Bulat, V. Osvenskii, Y. Parkhomenko et al. // Journal of Solid State Chemistry. 2012. Vol. 193. P. 122–126.

142. Setyawan W., Curtarolo S. High-throughput electronic structure calculations: challenges and tools // *Computational Materials Science*. 2010. Vol. 49. P. 299–312.
143. Никитин Е.Н., Тарасов В.И., Зайцев В.К. Электрические свойства некоторых твердых растворов силицидов 3-d переходных металлов // *ФТТ*. 1973. Т. 15. С. 1254–1256.
144. Rabinovich B., Radovskii I., Gel'd P. Coefficients of thermal expansion of chromium disilicide and its solid solutions with TiSi_2 and VSi_2 // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1968. Vol. 7, no. 11. P. 879–883.
145. Absolute Measurement of the (220) Lattice Plane Spacing in a Silicon Crystal / P. Becker, K. Dorenwendt, G. Ebeling et al. // *Phys.Rev.Lett*. 1981. Vol. 46. P. 1540–1543.
146. J. Zhao, T. Ryan, P. Ho et al. // *Journal of Applied Physics*. 1999. Vol. 85, no. 9. P. 6421–6424.
147. Experimental Measurement of Coefficient of Thermal Expansion for Graded Layers in $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ FGM Joints for Accurate Residual Stress Analysis / S. Ryu, J. Park, C. Lee et al. // *Materials Transactions*. 2009. Vol. 50, no. 6. P. 1553–1557.
148. Dames C., Chen G. Thermal Conductivity of Nanostructured Thermoelectric Materials // *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano* / Ed. by D. Rowe. CRC Press, 2006. P. 42–1 – 42–16.
149. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys / B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma et al. // *Science*. 2008. Vol. 320, no. 5876. P. 636–638.